

Synthetische helikal chirale Polymere als Basis für Alignmentmedien in der NMR-Spektroskopie



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jakob Michael Schilling

aus Darmstadt

Referent: Professor Dr. Michael Reggelin


Korreferent: Professor Dr. Matthias Rehahn

Tag der Einreichung: 3. Juli 2016


Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 2016

Darmstadt 2016

D 17



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin im Fachbereich Chemie am Clemens Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit April 2010 durchgeführt.



[...] *But if you try sometime, you find,
you get what you need.*
-M. Jagger (1968)

Danksagung

Alle Personen, denen an dieser Stelle für den jeweiligen Beitrag zum Erfolg der vorliegenden Arbeit Dank gebührt, hier namentlich zu nennen ist nahezu unmöglich. Ich bitte alle Ungenannten mir dies nachzusehen.

Meinem Betreuer Professor Dr. Michael Reggelin danke ich für die Gelegenheit und das Vertrauen, mich in meinem spannenden Aufgabengebiet frei zu entfalten, dabei auf die umfassende Ausrüstung und Infrastruktur zurückgreifen zu dürfen und daraus einen unschätzbaren Erfahrungsschatz aufbauen zu können.

Den Korrekturen dieser Arbeit, Sarah, Alexis und Oliver möchte ich für ausdrücklich für diesen Anteil danken, gerade weil ich mir meines teilweise unkonventionellen Schreibstils bewusst bin.

PD. Dr. Stefan Immel (um Verwechslungen zu vermeiden) danke ich für, von Zeit zu Zeit hitzig geführte, Debatten. Du hast mich immer dazu gebracht, meine Position zu überprüfen und dieser Überprüfung zu folgen.

Für die spezielle, kollegiale Stimmung im Arbeitskreis möchte ich allen ehemaligen, aktiven und assoziierten Mitgliedern danken.

Meusi, Dir möchte ich für die Erweiterung des Chemiehorizonts um das Element der Unterhaltung danken.

Meiner Familie und besonders meinen Eltern danke dafür, zu eigenverantwortlichem und selbständigen Denken und Handeln erzogen und gebracht worden zu sein.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Verzeichnis der Schemata	xii
Tabellenverzeichnis	xiv
Abkürzungsverzeichnis	xvi
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	3
2.1 Strukturanalytik organischer Moleküle mittels NMR-Spektroskopie	3
2.1.1 NMR-Experimente zur Konstitutionsbestimmung	3
2.1.2 NMR-Experimente zur Konformations- und Konfigurationsbestimmung	6
2.1.3 Dipolare Kopplungen	10
2.1.4 Alignmentmedien	20
2.2 Helikal chirale Polymere	32
2.2.1 Dynamische helikal chirale Polymere	32
2.2.2 Statische helikal chirale Polymere	36
2.3 Quervernetze Polymergele	39
2.3.1 Polymergele aus Diels-Alder Reaktionen	40
3 Zielsetzung	43
4 Ergebnisse	45
4.1 Synthese von Polyisocyanaten	45
4.1.1 Synthese von <i>S</i> -2,2-Dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan 29	46
4.1.2 Polymerisation von Isocyanaten	49

4.2	Synthese von Polyphenylisocyaniden	57
4.2.1	Synthese von <i>S-N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-alanindecylester 30	57
4.2.2	Synthese von <i>S-N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-valindecylester 57	64
4.2.3	Synthese von <i>S-N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)phenylalanindecylester 64	67
4.2.4	Synthese von <i>S-N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)valinbenzylester 70	70
4.2.5	Synthese von <i>R-N</i> -(<i>p</i> -Isocyanobenzoyl-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)undecylester 75	74
4.2.6	Polymerisation von Phenylisocyaniden	80
4.3	Orientierende Eigenschaften von Polyisocyanaten und Polyisocyaniden in der NMR-Spektroskopie	101
4.3.1	Polyisocyanate als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen Phasen	101
4.3.2	Orientierende Eigenschaften von lyotrop flüssigkristallinen Phasen mit Polyisocyaniden als Mesogene	108
4.3.3	Copolymerisation von von <i>R-N-p</i> -Isocyanobenzoylalanindecylester <i>ent</i> -30 mit <i>R-N</i> -(<i>p</i> -Isocyanobenzoyl-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)undecylester 75	159
5	Zusammenfassung und Ausblick	163
5.1	Zusammenfassung	163
5.2	Ausblick	168
6	Experimenteller Teil	171
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	171
6.2	1,3-Dioxolan-4-methylisocyanat 29	177
6.2.1	1,2:5,6-Di- <i>O</i> -(2-propyliden)-D-mannit (Diaceton-D-mannit) 34	177
6.2.2	2,2-Dimethyl-4-(oximmethyl)-1,3-dioxolan (Solketaloxim) 37	178
6.2.3	2,2-Dimethyl-4-(aminomethyl)-1,3-dioxolan (Solketalamin) 32	180
6.2.4	2,2-Dimethyl-4-(formamidomethyl)-1,3-dioxolan (Solketalformamid) 38	181
6.2.5	2,2-Dimethyl-4-(isocyanomethyl)-1,3-dioxolan (Solketalisocyanid) 40	182
6.2.6	2,2-Dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan (Solketalisocyanat) 29	183
6.3	Polymerisation von Isocyanaten	184

6.3.1	AAV1 Anionische Polymerisation von Isocyanaten in THF mit MeLi als Initiator	184
6.3.2	AAV2 Anionische Polymerisation von Isocyanaten in DMF mit NaCN als Initiator	186
6.4	<i>N</i>-(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureester	188
6.4.1	<i>N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester 30 und <i>ent</i> -30	188
6.4.2	<i>N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-L-valindecylester 57	198
6.4.3	<i>N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-L-phenylalanindecylester 64	206
6.4.4	<i>N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-L-valinbenzylester 70	214
6.5	Quervernetzbare <i>N</i>-(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureester	222
6.5.1	Synthese von <i>N</i> -(4-Nitrobenzoyl)-D-alanin-(11-bromo)-undecylester 79	222
6.5.2	Synthese von <i>N</i> -(4-Nitrobenzoyl)-D-alanin-(11-azido)-undecylester 81	224
6.5.3	Synthese von Propargylfurfurylether 82	226
6.5.4	<i>N</i> -(4-Nitrobenzoyl)-D-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-undecylester 83	227
6.5.5	<i>N</i> -(4-Aminobenzoyl)-D-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-undecylester 88	229
6.5.6	<i>N</i> -(4-Formamidobenzoyl)-D-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-undecylester 89	231
6.5.7	<i>N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-D-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-undecylester 75	233
6.6	Polymerisation von <i>N</i>-(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureestern	235
6.6.1	AAV 4 Homopolymerisation von <i>N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureestern unter Schlenkbedingungen	235
6.6.2	AAV 5 Homopolymerisation von <i>N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureestern an Luft	238
6.6.3	AAV 6 Annealing von Homopolyphenylisocyaniden	240
6.6.4	AAV 7 Copolymerisation von unfunktionalisierten <i>N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureestern mit quervernetzbaren <i>N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureestern	240
	Literatur	242

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Darstellung der bei NMR-Korrelationsspektroskopie betrachteten Spinsysteme. In rot sind die korrelierten Kerne abgebildet; in blau der Kopplungspfad; der grüne Pfeil stellt die Anregung des Protons zur Messung der $^1J_{XX}$ -Kopplung dar. Beachte, dass im TOCSY-Experiment alle Kerne einer Sorte korreliert sind, solange J -Kopplungspfade zwischen ihnen vorhanden sind.	4
Abbildung 2-2:	Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Diederwinkel θ und der Magnitude der $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante entsprechend der Karplusgleichung. ^[3a]	7
Abbildung 2-3:	Abstrakte Darstellung von intramolekularen dipolaren Kopplungen. Die Kern-Overhauser-Verstärkung ist nur zwischen den mit dem blauen Doppelpfeil verbundenen Protonen zu beobachten. Die mit dem roten Doppelpfeil verbundenen Kerne sind hierfür zu weit voneinander entfernt.	8
Abbildung 2-4	Darstellung eines dipolar gekoppelten Spinpaars IS mit den für die Größe von D_{IS} relevanten Faktoren, Winkel θ und Kernabstand r_{IS} . ^[8]	11
Abbildung 2-5:	Schematische Darstellung eines Kernspinpaars IS im Hauptachsensystem des Wahrscheinlichkeitstensors P .(Abbildung aus der Literatur entnommen) ^[24]	13
Abbildung 2-6:	Einsatz von RDCs in der Strukturanalyse mittels SVD. In einem ersten Schritt werden aus den experimentellen RDCs ^{exp} und dem Strukturvorschlag simultan A und die dem Strukturvorschlag entsprechenden RDCs ^{theo} berechnet. Aus dem Vergleich von RDC ^{theo} mit RDC ^{exp} kann anschließend die Qualität des Vorschlags beurteilt werden. ^[25b]	15
Abbildung 2-7:	Die Strukturen der gängigen RDC-Vergleichssubstanzen Strychnin 2 , Norbornen 3 , Menthol 4 und Isopinocampheol 5	18
Abbildung 2-8:	Sphaeropsidin A 6 , Spiroindan 7 und Ludartin 8 als Beispiele für Fälle, in denen die Strukturaufklärung letztendlich nur durch den Einsatz von RDCs gelingen konnte. ^[30]	18
Abbildung 2-9:	α -Methylen- γ -butyrolacton 9 , Sagittamid A 10 und Archazolide A 11 , anhand derer die Methode der Strukturaufklärung flexibler organischer Substanzen kleiner Molmasse mittels RDCs erfolgreich demonstriert werden konnte. ^[31-33]	19
Abbildung 2-10:	Graphische Darstellung der Beiträge von $\sigma(f(\theta))$ und $b \cdot \rho(f(\theta)) \cdot N \cdot V^{-1}$ auf die Ordnung von Mesogenen innerhalb einer Phase. Ist der Beitrag des Entropiegewinns durch die Minimierung des Ausschlussvolumens $b \cdot \rho(f(\theta)) \cdot N \cdot V^{-1}$ größer als der des Entropieverlusts $\sigma(f(\theta))$ durch Erhöhung des Ordnungsgrads, so ordnen sich die Mesogene mit einer Vorzugsausrichtung (Direktor) zu einer flüssigkristallinen Phase an.(Abbildung der Literatur nachempfunden) ^[44]	22
Abbildung 2-11:	Graphische Gegenüberstellung der Erweiterungen der Onsager-Theorie zur Beschreibung realer Polymere als Mesogene in lyotrop-flüssigkristallinen Phasen. Das <i>freely-jointed-chain</i> Modell zur Darstellung flexibel verknüpfter starrer mesogener Abschnitte (Kuhn-Segmente) und das <i>persistent-chain</i> Modell zur Darstellung kettensteifer Polymere mit einer Restflexibilität.(Abbildung der Literatur nachempfunden) ^[44]	24
Abbildung 2-12:	Schematische Darstellung der Quadrupolaufspaltung in einem $^2H\{^1H\}$ -NMR-Spektrum eines racemischen Gemisches in anisotroper Phase. a) in einem achiralen Medium b) in einem chiralen Medium. $\Delta\nu_x$ und $\Delta\nu_{ent}$	

	x sind die Aufspaltungen der jeweiligen Enantiomere.(Abbildung der Literatur nachempfunden) ^[52]	27
Abbildung 2-13:	Folgen von mechanischem Stress auf ein gequollenes, quervernetztes Polymergel. Durch Stauchung werden die Hohlräume oblat, durch Streckung prolat.....	29
Abbildung 2-14:	Beeinflussung der Quadrupolaufspaltung von CDCl ₃ in Styrol- <i>co</i> -Divinylbenzol-Polymergelen durch a) den Anteil an Divinylbenzol und b) den Anteil an Radikalkettenstarter Dibenzoylperoxid. [Abbildung der Literatur entnommen] ^[19d]	30
Abbildung 2-15:	Mefloquinhydrochlorid 13 , als Vertreter der aminischen Analyten, die in dem chiralen Polyacrylamidgel nach Griesinger <i>et al.</i> erfolgreich enantiodifferenzierend orientiert werden können. ^[54b, 54c]	31
Abbildung 2-16:	Funktionsprinzip des Streckapparats nach Kuchel <i>et al.</i> ^[58]	31
Abbildung 2-17:	Isocyanodipeptid 14 nach Nolte und <i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-aminosäureester 15 nach Yashima, zwei Monomere, die erfolgreich zu statischen Helices polymerisiert wurden. ^[41b, 72] In rot ist Phenylacetylen 16 , die Stammverbindung der Monomere vom Typ 15 nach Yashima dargestellt.	36
Abbildung 2-18:	Polyethylenterephthalat mit 2,6-Anthracendicarboxylateinheiten poly-17-co-18	40
Abbildung 2-19:	Hexylacrylat- <i>co</i> -Furfurylmethacrylat poly-25-co-23 und α, ω -Bismaleimidooligoether 26 als Bausteine für ein elastomeres DA-Gel.42	
Abbildung 4-1:	<i>S</i> -2,2-Dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan 29 und <i>R</i> -2,6-Dimethylheptylisocyanat 28 , zwei literaturbekannte Monoisocyanate, die sich zu mesogenen Polyisocyanaten umsetzen lassen.	45
Abbildung 4-2:	CD- und UV- /Vis-Spektrum von JMS-087 (s. Tabelle 4-1) in CHCl ₃ . Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $2.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L in einer 10 mm Küvette in 10 Akkumulationen aufgezeichnet.....	51
Abbildung 4-3:	CD- und UV- /Vis-Spektrum von JMS-071 (s. Tabelle 4-2) in CHCl ₃ . Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $2.6 \cdot 10^{-4}$ mol/L in einer 10 mm Küvette in 10 Akkumulationen aufgezeichnet.....	54
Abbildung 4-4:	CD- und UV- /Vis-Spektrum von poly-29 in Dichlormethan. Die Polymereigenschaften sind im Fließtext über der Abbildung zusammen gefasst. Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $4.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L in einer 10 mm Küvette in 10 Akkumulationen aufgezeichnet.	56
Abbildung 4-5:	<i>S-N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-phenylalanindecylester 64 und <i>S-N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-phenylalanindecylester 65 . poly-64 wurde, ausgehend von der erfolgreichen Verwendung des Polymers poly-65 in flüssigkristallinen <i>Alignmentmedien</i> , als potentiell sehr gut geeignetes Mesogen ausgewählt. ^[7c]	67
Abbildung 4-6:	Phenylisocyanide 30 , 57 , 64 und 70 . Gezeigt sind alle in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Monomere mit Estern unfunktionalisierter Alkohole. Das Enantiomer ent-30 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Werte unter den Strukturen stellen die Ausbeute über die letzten vier Schritte der Synthese dar. Vergleichend sind die publizierten Ausbeuten aufgezeigt. 57 und 70 sind im Rahmen dieser Arbeit zuerst synthetisiert worden und deswegen mit „neu“ bezeichnet.....	73
Abbildung 4-7:	Helikal chiraler Grundkörper, der angedeutet Diene oder Dienophile in seinen Seitenketten präsentiert und Di-(<i>p</i> -maleimido)-phenylmethan 24 , ein kommerziell verfügbares Bisdienophil, das die Entscheidung zugunsten von Dienen am Polymer beeinflusste. Durch die roten gestrichelten Linien ist die Auswahl angedeutet.	74

Abbildung 4-8:	Stilisierte Darstellung eines Phenylisocyanidmonomers, das zur DA-Quervernetzung mit einem Furfurylsubstituenten funktionalisiert ist. Der geforderte Abstandshalter ist blau eingefärbt. In rot sind die funktionellen Gruppe abgebildet, deren gleichzeitige Anwesenheit eine Überarbeitung des Syntheseprotokolls für Arylisocyanide in dieser Arbeit erforderten.....	75
Abbildung 4-9:	¹ H-NMR-Spektrum von Monomer 75 in CDCl ₃ . In diesem Zustand wurde Monomer 75 in der vorliegenden Arbeit polymerisiert.	79
Abbildung 4-10	CD- und UV- /Vis-Spektrum von poly-30 mit $M_n = 1.3 \cdot 10^6$ g/mol und PDI = 3.41 in Dichlormethan. Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $3.3 \cdot 10^{-6}$ mol/L in einer 1mm Küvette bei 20°C mit 10 Akkumulationen aufgezeichnet.	85
Abbildung 4-11:	CD- und UV- /Vis-Spektrum von poly-57 , s. Tabelle 4-5, in Dichlormethan. Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $4.1 \cdot 10^{-5}$ mol/L in einer 1mm Küvette bei 20°C mit 10 Akkumulationen aufgezeichnet.	88
Abbildung 4-12:	CD- und UV- /Vis-Spektrum von poly-64 , s. Tabelle 4-5, in Dichlormethan. Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $2.7 \cdot 10^{-5}$ mol/L in einer 1mm Küvette bei 20°C mit 10 Akkumulationen aufgezeichnet.	89
Abbildung 4-13:	CD- und UV- /Vis-Spektrum von poly-70 , s. Tabelle 4-5, in Dichlormethan. Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $2.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L in einer 1mm Küvette bei 20°C mit 10 Akkumulationen aufgezeichnet.	90
Abbildung 4-14:	Zusammenstellung der CD-Spektren in Form des anisotropen Faktors g_{abs} von poly-30 , mit $M_n = 3.60 \cdot 10^6$ g/mol und PDI = 2.70, im Verlauf des thermischen Annealings in Toluol bei 100°C. Die Spektren wurden bei 20°C in Toluol aufgenommen, indem jeweils gleiche Mengen der Lösung entnommen und auf 20°C abgekühlt wurden. Im rechten Graphen ist die Entwicklung des CD-Effekts bei 369.5 nm mit der Zeit abgebildet; links angedeutet durch den vertikalen schwarzen Balken.	93
Abbildung 4-15:	Polyphenylisocyanide poly-64 und poly-57 , die Polymere wurden nicht thermisch behandelt.	99
Abbildung 4-16:	Poly- <i>R</i> -2,6-dimethylheptylisocyanat poly-28 und Poly- <i>S</i> -2,2-dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan poly-29 die als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen <i>Alignmentphasen</i> eingesetzt wurden.	101
Abbildung 4-17:	² H-Spektrum von Benzol- <i>d</i> ₆ in einem Flüssigkristall mit 41.5% Poly- <i>R</i> -2,6-Dimethylheptylisocyanat poly-28 , mit einem M_n von $6.72 \cdot 10^4$ g/mol und einem PDI von 8.4, und 6.6mg (-)-Menthol 4 . Das aufgespaltene Lösemittelsignal ist in grün, das isotrope Signal des Lockstandards DMSO- <i>d</i> ₆ in rot eingefärbt. Zur Verbesserung der Übersicht wurde das DMSO-Signal gekürzt. In blau ist die quadrupolare Kopplung des orientierten Benzols eingetragen.	102
Abbildung 4-18:	CLIP-HSQC-Spektrum von 22.0 mg (-)-Isopinocampheol 5 in einer flüssigkristallinen Phase aus CDCl ₃ mit 21% poly-29 , gemessen bei einer Feldstärke von 500 MHz und einer Temperatur von 300K. ^[119] Polymerrestsignale sind rot, durch Polymerrestsignal beeinflusste Signale des Analyten grün hervorgehoben. Das zugehörige ² H-NMR-Spektrum zeigt eine Quadrupolaufspaltung von 716.9 Hz für das CDCl ₃ -Signal. Es ist wegen der Überlagerung mit dem Signal des DMSO- <i>d</i> ₆ Lockstandards nicht abgebildet. In blau ist das CLIP-HSQC-Spektrum von (-)-Isopinocampheol 5 in einer isotropen Probe in CDCl ₃ abgebildet. Die Skalen sind jeweils nur auf das anisotrope Spektrum referenziert.....	104
Abbildung 4-19:	Bestimmung von Gesamtkopplungskonstanten ¹ T aus CLIP-HSQC-Spektren. Das Vorgehen ist anhand der Kopplung zwischen C3 und H3 von (-)-Isopinocampheol 5 demonstriert. Zunächst wird die zur Vermessung geeignete Spur isoliert und extrahiert. ¹ T wird durch kopieren des 1D-Spektrums und verschieben der Kopie gegen das Original erhalten. .	105

Abbildung 4-20:	Vergleich der Korrelationen von berechneten und aus dem in Abbildung 4-18 gezeigten Spektrum gemessenen RDCs von (-)-Isopinocampheol 5 . 107
Abbildung 4-21:	poly-30 , poly-57 , poly-64 und poly-70 . Diese vier Polyphenylisocyanide wurden in der vorliegenden Arbeit als Mesogen in lyotrop flüssigkristallinen Phasen eingesetzt. poly-ent-30 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. 108
Abbildung 4-22:	² H-NMR Spektren von Proben mit poly-30 , aus dem Experiment JMS-361, als Mesogen. Es wurde jeweils thermisch annealtes Polymer eingesetzt. Das aufgespaltene Lösemittelsignal ist grün eingefärbt, das Signal von DMSO- <i>d</i> ₆ als Lockstandard ist rot eingefärbt und zur Verbesserung der Übersicht gekürzt. Spektrum a: binäre Probe aus Mesogen und Lösemittel, bei 300K; Spektrum b: ternäre Probe aus Mesogen, Lösemittel und (-)-IPC 5 als Analyt, bei 303K. 110
Abbildung 4-23:	CLIP-HSQC-Spektrum von 26.0 mg (-)-Isopinocampheol 5 in einer flüssigkristallinen Phase aus CDCl ₃ mit 16.1% poly-30 , gemessen bei einer Feldstärke von 500 MHz und einer Temperatur von 303K. Das Signal von DMSO- <i>d</i> ₆ als Lockstandard ist grün eingefärbt. Hervorgehoben ist das Signal des Analyten, das durch einen Anteil an dispersivem Signal keine Lorentzform der Linien aufweist. Zur Veranschaulichung ist die Projektion der horizontalen Spur durch das Signal rechts vergrößert gezeigt. 112
Abbildung 4-24:	Gegenüberstellung der CLIP-HSQC-NMR-Spektren von orientiertem (-)-IPC 5 : links in Polyisocyanat poly-29 und CDCl ₃ aus Abbildung 4-18 und rechts in Polyphenylisocyanid poly-30 und CDCl ₃ aus Abbildung 4-23. 114
Abbildung 4-25:	CLIP-HSQC-Spektrum von 18.5 mg (+)-Isopinocampheol ent-5 in einer flüssigkristallinen Phase aus CDCl ₃ mit 16.5% poly-30 , gemessen bei einer Feldstärke von 500 MHz und einer Temperatur von 303K. Das Signal von DMSO- <i>d</i> ₆ als Lockstandard ist grün eingefärbt. Hervorgehoben sind die Signale des Analyten die durch einen Anteil an dispersivem Signal keine Lorentzform der Linien aufweisen. Zur Veranschaulichung ist jeweils die Projektion der horizontalen Spur durch das Signal gezeigt. 115
Abbildung 4-26:	Gegenüberstellung der Korrelationen von experimentell bestimmten und theoretisch erwarteten RDCs der Enantiomere von Isopinocampheol 5 in LLC-Phasen aus thermisch annealtem poly-30 in CDCl ₃ . Die zugrunde liegenden NMR-Spektren sind in Abbildung 4-23, bzw. Abbildung 4-25 gezeigt. Im linken Graph sind die experimentellen Daten von orientiertem (+)-IPC ent-5 korreliert, im rechten die von (-)-IPC 5 117
Abbildung 4-27:	Gegenüberstellung der RDC-Absolutwerte von (+)-IPC ent-5 bzw. (-)-IPC 5 in Phasen von poly-30 in CDCl ₃ , die den Korrelationsplots in Abbildung 4-26 zu Grunde liegen. 117
Abbildung 4-28:	² H-NMR Spektrum von Toluol- <i>d</i> ₈ mit thermisch annealtem poly-30 (Mp=5.8 [10 ⁶ g/mol]; PDI = 1.82; [θ] _{nach} = -25810.8 [deg·cm ² ·decimol ⁻¹]) als Mesogen. Das aufgespaltene Lösemittelsignal der Methylgruppe ist grün, das des Arylteils blau eingefärbt, das Signal von DMSO- <i>d</i> ₆ als Lockstandard ist rot. Die binäre Probe aus Mesogen und Lösemittel wurde bei 300K vermessen; die Quadrupolaufspaltung des Signals der Methylgruppe beträgt 26.65 Hz. 119
Abbildung 4-29:	Verlauf der quadrupolaren Aufspaltung des Lösemittelsignals von Toluol- <i>d</i> ₈ in Abhängigkeit der Temperatur in einer Phase mit thermisch annealtem poly-30 bei einer Polymerkonzentration von 12.5% (bestimmt aus Spektren mit bekannter Konzentration und vergleichbarer Quadrupolaufspaltung). In rot, mit x sowie mit * sind die Aufspaltungen der Aryl- bzw. Methylsignale auf der linken y-Achse abgebildet, in blau und rot die Vergrößerung der Methylsignale auf der rechten y-Achse; gemessen wurde beginnend bei 320K absteigend mit je 2K Unterschied bis 250K, ab dort mit je 5K Unterschied aufsteigend bis 320K, diese Reihe ist als Aufwärmkurve bezeichnet; für alle Experimente wurde eine Wartezeit von 300 Sekunden nach Erreichen der vorgewählten Messtemperatur

gewählt um den stationären Zustand der Probe zu gewährleisten. Das Experiment bei 266K wurde nicht durchgeführt, der Datenpunkt steht nicht zur Verfügung. 120

- Abbildung 4-30: Ergebnisse der Untersuchungen zum Erreichen des Gleichgewichtszustands einer flüssigkristallinen Phase unter Temperaturwechseln; die binäre Phase besteht aus Toluol- d_8 und thermisch annealtem **poly-30** bei einer Polymerkonzentration von 12.45%. Gezeigt sind jeweils die Quadrupolaufspaltungen des Lösemittelsignals im ^2H -NMR-Spektrum; jedes NMR-Experiment wurde automatisch 300 Sekunden nach Erreichen der vorgewählten Temperatur gestartet; zu jeder Temperatur wurden neun Experimente aufeinander folgend durchgeführt; die Experimente sind fortlaufend von links nach rechts aufgelistet; in grün ist die Quadrupolaufspaltung des Signals der Methyl- in rot die der Arylgruppe, jeweils bezogen auf die linke y-Achse, gezeigt; in blau ist eine Vergrößerung der Datenpunkte für die Methylsignale, bezogen auf die rechte y-Achse, gezeigt; die Temperatur ist jeweils über dem entsprechenden Block in der obersten Zeile des Koordinatensystems gelistet. Der Datenpunkt bei Experiment 34 ist ein Artefakt, das Spektrum ist durch unbekannte Effekte beeinflusst. 121
- Abbildung 4-31: Ergebnisse der NMR-Experimente an einer orientierten Probe von 19.9mg (-)-IPC **5** in einer flüssigkristallinen Phase aus Toluol- d_8 mit 12.16% **poly-30** als Mesogen. Links das CLIP-HSQC-Spektrum bei 300K, grün gefärbt ist das Lösemittelrestsignal des Toluol, blau das des DMSO-Lockstandards. Der rote Kasten hebt die Signalgruppe, die mit dispersivem Signal behaftet ist hervor. Rechts der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten RDCs. 122
- Abbildung 4-32: Ergebnisse der NMR-Experimente an einer orientierten Probe von 25.5mg (+)-IPC **ent-5** in einer flüssigkristallinen Phase aus Toluol- d_8 mit 12.63% **poly-30** als Mesogen. Links das CLIP-HSQC-Spektrum bei 300K, grün gefärbt ist das Lösemittelrestsignal von Toluol, blau das des DMSO-Lockstandards. Die roten Kästen heben die Signalgruppen hervor, die mit dispersivem Signal behaftet sind. Rechts der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten RDCs. 124
- Abbildung 4-33: Überlagerung der ^2D -Spektren vor (blau) und nach (rot) dem CLIP-HSQC-Spektrum aus Abbildung 4-32. 126
- Abbildung 4-34: Gegenüberstellung der RDC-Absolutwerte von (+)-IPC **ent-5** bzw. (-)-IPC **5** in Phasen von **poly-30** in Toluol- d_8 aus Tabelle 4-14 und Tabelle 4-15. 126
- Abbildung 4-35: NMR Spektren zur Charakterisierung der Phase aus **poly-30** mit Strychnin **2** in CDCl_3 bei 20.97% Polymer und einem Verhältnis von Mesogen zu Analyt von 1:4. Links das ^2H -NMR-Spektrum zur Bestimmung der Quadrupolaufspaltung; in rot ist das Maximum, in grün das Minimum markiert. Die Quadrupolaufspaltung wird durch Verdopplung der Distanz des isolierten Maximums zum Minimum zu 528.9 Hz bestimmt. Rechts ist der Ausschnitt des CLIP-HSQC-NMR-Spektrums gezeigt, das unmittelbar im Anschluss an das ^2H -NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Beide Spektren wurden bei 300K aufgenommen. Der rote Kasten im CLIP-HSQC-Spektrum schließt diejenigen Signale ein, die wegen Überlagerungen eine Extraktion von $^1T_{\text{C-H}}$ nicht erlauben. 129
- Abbildung 4-36: Gegenüberstellung der Korrelationsgraphen zu den Berechnungen mit RDC@hotFCHT an den RDCs, die aus dem CLIP-HSQC-Spektrum in Abbildung 4-35 erhalten wurden. Links die Korrelation unter Verwendung aller RDCs, rechts die Korrelation unter Vernachlässigung der in Tabelle 4-17 mit * gekennzeichneten RDCs. 131
- Abbildung 4-37: Zusammenstellung der CD-Spektren in Form der g_{abs} von **poly-30**, mit $M_n = 3.60 \cdot 10^6$ g/mol und PDI = 2.70, im Verlauf des thermischen Annealings in Toluol bei 100°C in Gegenwart von 13% TFA **12**. Die Spektren wurden bei 20°C in Toluol aufgenommen, indem jeweils gleiche Mengen der Lösung entnommen und auf 20°C abgekühlt wurden. Der vertikale schwarze

	Balken deutet die Wellenlänge von 369.5 nm an. Die Entwicklung des CD-Effekts bei dieser Wellenlänge ist in Abbildung 4-38 verdeutlicht. Der rote Pfeil soll zeigen, dass die Verstärkung des CD-Effekts nach dem Ausfällen aus MeOH wieder zurückgeht.	133
Abbildung 4-38:	Verlauf des thermischen Annealings von poly-30 ; es wurde jeweils eine Probe aus dem Experiment JMS-183 in Toluol behandelt; in schwarz bei 0.2 mg/mL in Gegenwart von 13% TFA 12 , in rot bei 0.1 mg/mL ohne saure Additive. Gezeigt ist der Betrag von g_{abs} bei 369.5 nm, vergl. Kapitel 4.2.6.1. Der blaue Datenpunkt wurde erhalten, nachdem die saure Probe aus Methanol gefällt und das Polymer erneut ohne sauren Zusatz in Chloroform vermessen wurde.	134
Abbildung 4-39:	2H -NMR-Spektrum von $CDCl_3$ in einer binären Probe aus Lösemittel mit 13.6% Polyisocyanid poly-57 als Mesogen. Das Spektrum wurde bei 300K aufgezeichnet. Das aufgespaltene Lösemittelsignal ist in grün, das des Lockstandards $DMSO-d_6$ in rot eingefärbt. Die Phase mit poly-57 zeigt eine Quadrupolaufspaltung von 49.4 Hz.	136
Abbildung 4-40:	CLIP-HSQC-NMR-Spektren von (+)-Isopinocampheol ent-5 (links) bzw. (-)-Isopinocampheol 5 (rechts) in flüssigkristallinen Phasen aus poly-57 als Mesogen in $CDCl_3$. Die Spektren wurden bei 300K, einer Polymerkonzentration von ca. 18-19% und einem Verhältnis von Mesogen zu Analyt von ca. 3:1 aufgenommen. Unter den Spektren ist jeweils der graphische Vergleich zwischen berechneten und gemessenen RDCs gezeigt. Es sind die Gütekriterien zum jeweiligen Plot angegeben. In den Spektren ist das Restsignal des $DMSO-d_6$ -Lockstandard grün eingefärbt und um das Signal mit dispersivem Anteil ein roter Kasten gezogen.	137
Abbildung 4-41:	2H -NMR-Spektrum von $CDCl_3$ in einer binären Probe aus Lösemittel mit 13.5% Polyisocyanid poly-64 als Mesogen. Das Spektrum wurde bei 300K aufgezeichnet. Das aufgespaltene Lösemittelsignal ist in grün, das des Lockstandards $DMSO-d_6$ in rot eingefärbt. Die Phase mit poly-64 zeigt eine Quadrupolaufspaltung von 155.2 Hz. Zu beachten gilt, dass das Spektrum einen minimalen Anteil eines Signals von isotropem $CDCl_3$ aufweist, weswegen α_{krit} für dieses Polymer mit 13.6% angegeben wird anstatt der 13.5%, die in der vermessenen Probe vorlagen.	139
Abbildung 4-42:	CLIP-HSQC-NMR-Spektren von (+)-Isopinocampheol ent-5 (links) bzw. (-)-Isopinocampheol 5 (rechts) in flüssigkristallinen Phasen aus poly-64 als Mesogen in $CDCl_3$. Die Spektren wurden bei 300K, einer Polymerkonzentration von ca. 17% und einem Verhältnis von Mesogen zu Analyt von ca. 3:1 aufgenommen. Unter den Spektren ist jeweils der graphische Vergleich zwischen berechneten und gemessenen RDCs gezeigt. In den Spektren ist das Restsignal des $DMSO-d_6$ -Lockstandard grün eingefärbt und um die Signale mit dispersivem Anteil ein roter Kasten gezogen.	140
Abbildung 4-43:	Gegenüberstellung der RDCs für (-)-IPC 5 und (+)-IPC ent-5 in flüssigkristallinen Phasen aus poly-64 als Mesogen, erhalten aus den CLIP-HSQC-Spektren, die in Abbildung 4-40 abgebildet sind. Die RDCs sind den als Kopplungspartnern betrachteten Protonen aus der jeweiligen $^1T_{CH}$ -Kopplung zugeordnet.	142
Abbildung 4-44:	CD- und UV- /Vis-Spektren einer Probe von poly-70 mit einem M_n von $95.2 \cdot 10^5$ g/mol und einem PDI von 2.17. Abgebildet ist das Spektrum des Polymers vor der thermischen Alterung. Das Spektrum wurde bei 293K in Dichlormethan aufgenommen; es wurden 10 Scans akkumuliert.	145
Abbildung 4-45:	CD- und UV- /Vis-Spektren einer Probe von poly-70 mit einem M_n von $95.2 \cdot 10^5$ g/mol und einem PDI von 2.17. Abgebildet ist das Spektrum des Polymers nach der thermischen Alterung; das Polymer wurde hierzu 189 Stunden in toluolischer Lösung bei $T > 100^\circ C$ gehalten dann ausgefällt und getrocknet. Das Spektrum wurde bei 293K in Dichlormethan aufgenommen; es wurden 10 Scans akkumuliert.	145

Abbildung 4-46:	^2H -NMR-Spektren von CDCl_3 bei 300 K in flüssigkristalliner Phase mit poly-70 als Mesogen. In grün ist jeweils das aufgespaltene Signal des orientierten CDCl_3 eingefärbt, in rot das des in der Lockstandardkapillare vorliegenden $\text{DMSO}-d_6$; zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ist das Signal von $\text{DMSO}-d_6$ verkürzt abgebildet. Spektrum a) wurde an einer Probe aus unbehandeltem Polymer gemessen und zeigt eine Quadrupolaufspaltung von 73.4 Hz, bei einer Polymerkonzentration von 15%. Spektrum b) wurde an einer Probe aus annealtem Polymer gemessen und zeigt eine Quadrupolaufspaltung von 53.0 Hz, bei einer Konzentration von 11% Polymer. 146
Abbildung 4-47:	Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des Lösemittelsignals in ^2H -NMR-Spektren in einer Phase von nicht annealtem JMS-424 poly-70 als Mesogen in CDCl_3 . Die Messungen bei abnehmender Temperatur sind rot eingefärbt, in schwarz diejenigen bei zunehmender Temperatur. Grün sind Messpunkte bei denen keine Aufspaltung beobachtet werden konnte, halb eingefärbte sind solche, bei denen keine Basislinientrennung mehr vorlag. Der blaue Datenpunkt ist bei 300 K vor der Serie gemessen worden, der türkis gefärbte bei 300 K nach der Serie. Im rechten Graphen sind die gleichen Datenpunkte in Abhängigkeit der fortlaufenden Experimentnummer dargestellt. 147
Abbildung 4-48:	Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des Lösemittelsignals in ^2H -NMR-Spektren in einer Phase von thermisch annealtem JMS-424 poly-70 als Mesogen in CDCl_3 . Die Messungen bei abnehmender Temperatur sind rot eingefärbt, in schwarz diejenigen bei zunehmender Temperatur. Der blaue Datenpunkt ist vor der Serie gemessen worden, der türkis gefärbte nach der Serie. 148
Abbildung 4-49:	CLIP-HSQC-NMR-Spektren von (+)-Isopinocampheol ent-5 (links) bzw. (-)-Isopinocampheol 5 (rechts) in flüssigkristallinen Phasen aus nicht annealtem poly-70 als Mesogen in CDCl_3 . Die Spektren wurden bei 300K, einer Polymerkonzentration von ca. 18% und einem Verhältnis von Mesogen zu Analyt von ca. 3:1 aufgenommen. Unter den Spektren ist jeweils der graphische Vergleich zwischen berechneten und gemessenen RDCs gezeigt. 150
Abbildung 4-50:	CLIP-HSQC-NMR-Spektren von (+)-Isopinocampheol ent-5 (links) bzw. (-)-Isopinocampheol 5 (rechts) in flüssigkristallinen Phasen aus thermisch annealtem poly-70 als Mesogen in CDCl_3 . Die Spektren wurden bei 300K, einer Polymerkonzentration von ca. 17% und einem Verhältnis von Mesogen zu Analyt von ca. 2:1 aufgenommen. Unter den Spektren ist jeweils der graphische Vergleich zwischen berechneten und gemessenen RDCs gezeigt. 152
Abbildung 4-51:	Auf der linken Seite sind zwei ^2H -NMR-Spektren von CDCl_3 abgebildet, in einer Phase mit nicht annealtem poly-70 als Mesogen, bei 15.9% Polymer, einer Quadrupolaufspaltung von 61.1 Hz und einem Verhältnis von ca. 2:1 Polymer zu Strychnin 2 , vor und nach der Messung des CLIP-HSQC-NMR-Spektrums von Strychnin 2 , das auf der rechten Seite gezeigt ist. Im CLIP-HSQC-NMR-Spektrum sind in grünen Kästen die auswertbaren Signale markiert und drei ausgewählte Spuren als Projektion in rot abgebildet. 156
Abbildung 4-52:	Auf der linken Seite sind zwei ^2H -NMR-Spektren von CDCl_3 abgebildet, in einer Phase mit annealtem poly-70 als Mesogen, bei 17.1% Polymer, einer Quadrupolaufspaltung von 119.6 Hz und einem Verhältnis von ca. 2:1 Polymer zu Strychnin 2 , vor und nach der Messung des CLIP-HSQC-NMR-Spektrums von Strychnin 2 , das auf der rechten Seite gezeigt ist. Im CLIP-HSQC-NMR-Spektrum sind in grünen Kästen die auswertbaren Signale markiert und drei ausgewählte Spuren als Projektion in rot abgebildet. 157
Abbildung 4-53:	Phenylisocyanid ent-30 und dem cofunktionalisierten Phenylisocyanid 75 , die Monomere wurden zu reversibel quervernetzbaaren Copolymeren umgesetzt. 159

Abbildung 4-54:	CD-Spektrum von JMS-KB-17 <i>poly-ent-30-co-75</i> in Dichlormethan. Da das Polymer beim Lösungsversuch unlösliche Anteile aufwies wurde anstelle der molaren Elliptizität $[\theta]$ der anisotrope Faktor g_{abs} zur Darstellung gewählt. Diese Methode erlaubt es innerhalb der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetz das CD-Spektrum konzentrationsunabhängig zu berechnen.....	162
Abbildung 5-1:	<i>poly-28</i> und <i>poly-29</i> , die zwei in dieser Arbeit eingesetzten Mesogene aus der Klasse der Polyisocyanate sowie (-)-Isopinocampheol 5 , ein weitverbreiteter Standardanalyt zum Vergleich verschiedener <i>Alignmentmedien</i>	164

Verzeichnis der Schemata

Schema 2-1:	Anionische Polymerisation von Isocyanaten mit möglichen Polymerabbaureaktionen.	33
Schema 2-2:	Stilisierter Verlauf des <i>merry-go-round</i> Mechanismus nach Nolte <i>et al.</i> ^[75b] Die durch Ellipsen angedeuteten Vakanzen werden im Verlauf der Polymerisation durch neue Monomermoleküle besetzt.	38
Schema 2-3:	Styrol-Furfurylmethacrylat-Copolymer poly-22-co-23 , das mit Di-(<i>p</i> -Maleimido)-phenylmethan 24 zum DA-Gel poly-22-co-23-co-24 quervernetzt wird. ^[86]	41
Schema 4-1:	Synthese von Isocyanatmonomer 29 , beginnend bei käuflichem D-Mannit. Die Synthese entspricht in wesentlichen Schritten, der von Green <i>et al.</i> publizierten, der Weg zu Amin 32 ist nach Danielmeyer <i>et al.</i> angepasst. ^[89a, 94]	46
Schema 4-2:	Polymerisation von <i>R</i> -2,6-Dimethylheptylisocyanat 28 in DMF, mit Natriumcyanid in DMF als Initiator und Acetanhydrid als Abbruchreagenz.	49
Schema 4-3:	Polymerisation von <i>R</i> -2,6-Dimethylheptylisocyanat 28 in THF, mit MeLi als Initiator und verschiedenen Abbruchreagenzien.	52
Schema 4-4:	Polymerisation von 5-2,2-Dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan 29 in DMF, mit Natriumcyanid in DMF als Initiator und Methanol als Abbruchreagenz.	55
Schema 4-5:	Der von Yashima <i>et al.</i> publizierte <i>S</i> - <i>N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)alanindecylester 30 und das korrespondierende Homopolymer poly-30 . ^[90]	57
Schema 4-6:	Gegenüberstellung der Synthese von <i>S</i> - <i>N</i> -(4-Nitrobenzoyl)alanindecylester 44 , links der von Yashima <i>et al.</i> publizierte Weg und rechts die in der vorliegenden Arbeit verbesserte Methode. Zu beachten ist, dass <i>R</i> - <i>N</i> -(4-Nitrobenzoyl)alanindecylester ent-44 mit der angepassten Variante in 96% Ausbeute erhalten wurde. ^[90]	58
Schema 4-7:	Die Synthese des Anilinderivats 48 wurde entsprechend der Literatur durch Reduktion mit Wasserstoff an Palladium auf Aktivkohle durchgeführt, wobei die Ausbeute um 10% gesteigert werden konnte. Für das enantiomere Amin ent-48 wurde ebenfalls eine quantitative Ausbeute erzielt. ^[90]	59
Schema 4-8:	Synthese von Formamid 49 nach Yashima <i>et al.</i> . Das gemischte Anhydrid 50 , als reaktive Spezies, wird <i>in situ</i> aus Essigsäureanhydrid 41 und Ameisensäure 51 erzeugt. ^[90]	59
Schema 4-9:	Separate Synthese von AFA 50 zur anschließenden Formylierung von Amin 48 zu Formamid 49	60
Schema 4-10:	Übertragene Methode, Formamide durch die Reaktion von Aminen mit Ameisensäureestern 39 oder 54 zu erhalten. Beide Varianten lieferten nicht die erhofften guten Ausbeuten, bei Erleichterung der Präparation von Formamid 49 . ^[89a]	61
Schema 4-11:	Herstellung von <i>R</i> - <i>N</i> -(4-Formamidobenzoyl)alanindecylester ent-49 unter Anwendung des Protokolls nach Dhake <i>et al.</i> . ^[104]	61
Schema 4-12:	Gegenüberstellung der Dehydratisierung von Formamid 49 zu Monomer 30 nach Yashima und der alternativen Variante entsprechend dem Ugi-Protokoll. ^[73, 90] Zu beachten ist, dass die Ugi-Variante das Enantiomer ent-30 in 83% Ausbeute lieferte.	62
Schema 4-13:	Vergleich der Gesamtausbeuten der Synthese von Isocyanid 30 nach Yashima mit der in der vorliegenden Arbeit neu konzipierten Synthese. Yashima <i>et al.</i> berichten für die Synthese des enantiomeren Monomers ent-30 identische Ausbeuten. ^[90]	63

Schema 4-14:	Polyacetylen poly-58 , das Vorbild für Polyisocyanid poly-57 als enantiomerendifferenzierendes <i>Alignmentmedium</i> . Die Homologie ist auf Monomerebene noch ausgeprägter.	64
Schema 4-15:	Übersicht über die Synthese von <i>S-N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)valindecylester 57 aus literaturbekanntem <i>S</i> -Valindecylester 59 . ^[7a] Die Gesamtausbeute liegt bei 71% über vier Stufen.	65
Schema 4-16:	Übersicht über die Synthese von <i>S-N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)phenylalanindecylester 64 aus literaturbekanntem <i>S</i> -Phenylalanindecylester 66 . ^[7c] Die Gesamtausbeute liegt bei 26% über vier Stufen.	68
Schema 4-17:	<i>S-N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)-valinbenzylester 70 als Resultat der Kombination der besten Eigenschaften der Monomere 57 und 64	70
Schema 4-18:	Nitrobenzoylamid 71 durch Reaktion von Valinbenzylesterammoniumtosylat 72 mit Nitrobenzoylchlorid 45 unter Schotten-Baumann-Bedingungen in quantitativer Ausbeute.	71
Schema 4-19:	Zinn(II)chlorid-vermittelte Reduktion von Nitrobenzoylamid 71 zu Amin 73 . ^[109]	71
Schema 4-20:	Formylierung von Amin 73 zu Formamid 74 mit AFA 50	72
Schema 4-21:	Dehydratisierung von 74 zu Monomer 70 nach dem Ugi-Protokoll. ^[73]	72
Schema 4-22:	Synthesesequenz von <i>R</i> -Alanin ent-76 über vier Stufen zum Dien 83	76
Schema 4-23:	Synthese von Furfurylpropargylether 82 aus Furfurylalkohol 86 und Propargylbromid 85 . ^[113]	77
Schema 4-24:	Reduktion des Nitroaromaten 83 zum Anilinderivat 88 unter Erhalt des Furanylsubstituenten. ^[114]	77
Schema 4-25:	Formylierung von 88 mit dem gemischten Anhydrid aus Ameisensäure und Essigsäure 50 . ^[103a]	78
Schema 4-26:	Synthese von Isocyanid 75 durch Dehydratisierung von Formamid 89 unter Ugi-Bedingungen. ^[73]	78
Schema 4-27:	Herleitung von <i>S-N</i> -(4-Isocyanobenzoyl)valinbenzylester 70 aus dem Phenylalanin- bzw. Valin-basierten Isocyaniden 64 und 57	144
Schema 5-1:	Weiterentwicklung von poly-70 zu poly-95 . Der zusätzliche Alkylsubstituent sollte die orientierenden Eigenschaften des Mesogens so beeinflussen, dass durch zusätzliche Flexibilität auch von Analyten, wie Strychnin 2 sinnvolle NMR-Spektren aufgezeichnet werden können.	168
Schema 5-2:	Retrosynthetischer Vorschlag zur Herstellung beliebiger 4-Alkyloxybenzylalkohole 98 aus der 4-Hydroxybenzoesäure 96	169
Schema 5-3:	Retrosynthetischer Vorschlag für ein Isocyanidmonomer 99 mit Furfurylsubstituent. In einer Copolymerisation mit dem Benzylestermonomer 70 würde so ein Copolymer als Ergänzung der Copolymere vom Typ poly-ent-30-co-75 entstehen. Inklusive der nicht gezeigten Entschützung der BOC-Schutzgruppe verlief die Synthesesequenz in vier Stufen.	170

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Zusammenstellung der Ergebnisse von Goiti <i>et al.</i> zur Bestimmung des Gelpunkts bei der DA-Reaktion zwischen poly22-co23 in Abhängigkeit des Anteils von 23	42
Tabelle 4-1:	Zusammenfassung der Ergebnisse zur anionischen Polymerisation von Monomer 28 in DMF mit NaCN als Initiator.	50
Tabelle 4-2:	Zusammenstellung der verschiedenen Experimente zur anionischen Polymerisation von Monomer 28 in THF mit MeLi als Initiator.	53
Tabelle 4-3:	Ergebnisse der Polymerisation der Phenylisocyanidmonomere 30 und ent-30 , die Alanindecylesterseitenketten präsentieren. Alle Polymerisationen wurden in THF bei RT in der benannten Konzentration durchgeführt. Es wurde in allen Fällen mit NiCl ₂ [0.1 M in Ethanol], initiiert.	82
Tabelle 4-4:	$[\alpha]_D^{20}$ ausgewählter Vertreter von poly30 aus Tabelle 4-3 unmittelbar nach der Polymerisation.	84
Tabelle 4-5:	Ergebnisse der Polymerisation der auf L-Valin 91 bzw. L-Phenylalanin 92 basierenden Phenylisocyanidmonomere 57 , 64 und 70 . Alle Polymerisationen wurden in THF an Luftatmosphäre durchgeführt und mit NiCl ₂ [0.1M in Ethanol] initiiert.	86
Tabelle 4-6:	$[\alpha]_D^{20}$ der Polymere in Tabelle 4-5.	87
Tabelle 4-7:	Übersicht über die Polymereigenschaften aller Homopolyphenylisocyanide, deren Synthese in Kapitel 0 beschrieben ist.	91
Tabelle 4-8:	Ausgewählte Resultate der thermischen Alterung von poly30 und poly70 in siedender toluolischer Lösung anhand von GPC-Untersuchungen.	95
Tabelle 4-9::	Zusammenstellung der molaren Elliptizität bei 361 nm der Polyphenylisocyanide, die als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen Phasen eingesetzt wurden.	98
Tabelle 4-10	$[\alpha]_D^{20}$ ausgewählter Vertreter der Polymere in Tabelle 4-9.	100
Tabelle 4-11:	Experimentell bestimmte RDCs für (-)-IPC 5 aus dem in Abbildung 4-18 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.	106
Tabelle 4-12:	Experimentell bestimmte RDCs für (-)-IPC 5 aus dem in Abbildung 4-23 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.	113
Tabelle 4-13:	Experimentell bestimmte RDCs für (+)-IPC ent5 aus dem in Abbildung 4-25 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.	116
Tabelle 4-14:	Experimentell bestimmte RDCs für (-)-IPC 5 aus dem in Abbildung 4-31 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.	123
Tabelle 4-15:	Experimentell bestimmte RDCs für (+)-IPC ent5 aus dem in Abbildung 4-32 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.	125
Tabelle 4-16:	Zusammenstellung der GCB-Werte für alle Tensoren beider Enantiomere von IPC 5 in Phasen mit poly30 als Mesogen.	128
Tabelle 4-17:	Auflistung der isotropen Kopplungskonstanten $^1J_{C-H}$, der Gesamtkopplungs- konstanten $^1T_{C-H}$ und der berechneten RDCs $^1D_{C-H}$ für die entsprechenden Kopplungen, entnommen aus dem CLIP-HSQC-Spektrum in Abbildung 4-35.	130
Tabelle 4-18:	Experimentell bestimmte RDCs von (-) IPC 5 aus dem rechten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-42 mit poly64 als Mesogen..	141
Tabelle 4-19:	Experimentell bestimmte RDCs von (+) IPC ent5 aus dem rechten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-42 mit poly64 als Mesogen..	141

Tabelle 4-20:	Experimentell bestimmte RDCs von (-) IPC 5 aus dem rechten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-49 mit nicht annealtem <i>poly-70</i> als Mesogen.	151
Tabelle 4-21:	Experimentell bestimmte RDCs von (+) IPC <i>ent-5</i> aus dem linken CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-49 mit nicht annealtem <i>poly-70</i> als Mesogen.	151
Tabelle 4-22:	Experimentell bestimmte RDCs von (-) IPC 5 aus dem rechten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-50 mit thermisch annealtem <i>poly-70</i> als Mesogen.	153
Tabelle 4-23:	Experimentell bestimmte RDCs von (+) IPC <i>ent-5</i> aus dem linken CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-50 mit thermisch annealtem <i>poly-70</i> als Mesogen.	154
Tabelle 4-24:	Gegenüberstellung der GCB-Werte für die Tensoren beider Enantiomere von IPC 5 in Phasen aus CDCl ₃ mit nicht annealtem <i>poly-70</i> und annealtem <i>poly-70</i> als Mesogen.	155
Tabelle 4-25:	Zusammenstellung der Ergebnisse der Polymerisationen von Phenylisocyaniden <i>ent-30</i> und 75	160
Tabelle 5-1:	GCB-Werte für die Tensoren von (+/-) IPC 5 in den lyotrop flüssigkristallinen Phasen der jeweiligen Polyphenylisocyaniden mit den aufgeführten Lösemitteln.	166
Tabelle 6-1:	Zusammenstellung der Einwaagen und Reaktionszeiten bei der anionischen Polymerisation von DMHIC 28 in THF mit MeLi als Initiator gemäß AAV1.	185
Tabelle 6-2:	Ergebnisse der Polymerisationen aus Tabelle 6-1 mit Angaben über die Polymereigenschaften und das eingesetzte Abbruchreagenz.	185
Tabelle 6-3:	Zusammenstellung der Einwaagen bei der anionischen Homopolymerisation von Isocyanatmonomeren in DMF mit NaCN in DMF als Initiator gemäß AAV2.	186
Tabelle 6-4:	Ergebnisse der Polymerisationen aus Tabelle 6-3 mit Angaben über die Polymereigenschaften und das eingesetzte Abbruchreagenz.	187
Tabelle 6-5:	Zusammenstellung der Einwaagen und Reaktionsdauern bei der Polymerisation von Phenylisocyaniden in THF unter Schlenkbedingungen gemäß AAV 4.	236
Tabelle 6-6:	Ergebnisse der Polymerisationen aus	236
Tabelle 6-7:	Zusammenstellung der Einwaagen und Reaktionsdauern bei der Polymerisation von Phenylisocyaniden in THF an Luft gemäß AAV 5.	238
Tabelle 6-8:	Ergebnisse der Polymerisationen aus Tabelle 6-7 mit Angaben über die Polymereigenschaften.	238
Tabelle 6-9:	Zusammenstellung der Einwaagen und Reaktionsdauern bei der Copolymerisation von <i>ent-30</i> und 75 in THF unter Schlenkbedingungen gemäß AAV 7.	241
Tabelle 6-10:	Ergebnisse der Polymerisationen aus Tabelle 6-7 mit Angaben über die Polymereigenschaften.	241

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
Ac ₂ O	Acetanhydrid
ADEQUATE	<i>adequate double quantum transfer experiment</i>
AFA	<i>Acetic-Formic-Anhydrid</i> , gemischtes Anhydrid aus Ameisensäure und Essigsäure
AIC	Allylisocyanat
al.	<i>altera</i> , andere
BHT	2,6-Ditertbutyl-4-hydroxytoluol
BOC	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
C _{krit}	kritische untere Grenzkonzentration eines Mesogens in einer LLC-Phase
CD-(Spektroskopie)	Circular Dichroismus (Spektroskopie)
CDI	2,2'-Carbonyldiimidazol
CLIP-(HSQC)	<i>clean inphase</i> -(HSQC)
COSY	Correlationspectroscopy
CSA	Chemische Shift Anisotropie
DA	Diels-Alder
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DE	Diethylether
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMHIC	<i>R</i> -2,6-Dimethylheptylisocyanat
DMSO	Dimethylsulfoxid
eCD	elektronischer Circular Dichroismus (im UV- <i>vis</i> -Wellenlängenbereich)
EE	Essigsäureethylester
EPR-(Spektroskopie)	<i>Elektronenparamagnetischeresonanz</i> -(Spektroskopie)
Exp.	Experiment
GPC	Gelpermeationschromatographie
gr.	griechisch

HIC	Hexylisocyanat
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HR-NMR-(Spektroskopie)	<i>highresolution nuclear magnetic resonance-(spectroscopy)</i> Hochaufgelöste Kernmagnetresonanz-(Spektroskopie)
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
INADEQUATE	<i>incredible natural abundance double quantum transfer experiment</i>
IPC	Isopinocampheol
IPS	3-Isocyanatopropyltriethoxysilan
IPT	3-Isocyanatopropyl-(Trimethylsilyl)ether
IR	Infrarot
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LC	<i>liquidcrystal</i> , Flüssigkristall; <i>liquidcrystalline</i> , flüssigkristallin
LLC	<i>lyotropic liquid crystal</i> , lyotroper Flüssigkristall; <i>lyotropic liquid crystalline</i> , lyotrop flüssigkristallin
LM	Lösemittel
M _p	Molekulargewicht am Peakmaximum des GPC-Chromatogramms
M _w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
MC	Methylcarbamat
MeLi	Methylolithium
MeOH	Methanol
NMR (Spektroskopie)	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernmagnetresonanz
NOE	<i>nuclear Overhauser enhancement</i> , Kern-Overhauser-Verstärkung
PBLG	Polybenzyl-L-Glutamat
PCBLL	Polycarboxybenzoyl-L-Lysin
PDI	Polydispersitätsindex
PELG	Polyethyl-L-Glutamat
quant.	quantitativ

rDA-(Reaktion)	retro-Diels-Alder-(Reaktion)
RDC	<i>residual dipolar coupling</i> , residual-dipolare Kopplung; dipolare Restkopplung
RDC _{exp}	experimentell bestimmte RDC
RDC _{theo}	theoretisch berechnete RDC
RDC@hotFCHT	RDC-Modul zu Computerprogramm; <i>hot</i> , FC: Franck-Condon, <i>HT</i> : Herzberg-Teller
RMSD	<i>root-mean-square deviation</i> , Wurzel der mittleren Fehlerquadrate
ROESY	<i>Rotating frame Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
RT	Raumtemperatur
SA	Streckapparat
SAG	<i>strain induced alignment in a gel</i> ; durch Scherkräfte hervorgerufene Orientierung in einem Polymergel
SVD	<i>singular value decomposition</i> , Einzelwertzerlegung
TCE	1,1,2,2,-Tetrachlorethan- <i>d</i> ₂
TEA	Triethylamin
TFA	2,2,2- <i>Trifluoroacetic acid</i> , 2,2,2-Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS-	Trimethylsilyl-
TOCSY	<i>total correlation spectroscopy</i> , Totale Korrelationsspektroskopie
TR	(Isocyanat)-Trimer
UV-	Ultraviolett
<i>vis</i>	<i>visual</i> , sichtbar

1 Einleitung

Spätestens seit Emil Fischer 1894 das Schlüssel-Schloss-Prinzip formulierte ist akzeptiert, dass der Einfluss von Molekülen auf ihre Umgebung in besonderem Maße von ihrer dreidimensionalen Struktur bestimmt ist.^[1] Dies kommt besonders in biologischen Systemen und somit in der biologisch-pharmakologischen Wirkung von Molekülen zum Tragen.^[2]

Zur Aufklärung dieser dreidimensionalen Struktur von organischen Molekülen stehen zwar eine Reihe analytischer Methoden zur Verfügung, jedoch ist in erster Linie die hochauflösende Flüssigkeits-Kernresonanzspektroskopie (HR-NMR) dazu geeignet, Messungen unter physiologisch relevanten Bedingungen durchzuführen.

Neben der Konnektivität können, mittels geeigneter Methoden, Konformation und Konfiguration eines Moleküls in Lösung bestimmt werden. Für starre Verbindungen können etablierte NMR-Experimente eingesetzt werden, welche die 3J -Kopplungskonstanten oder NOE-Kontakte (*Nuclear-Overhauser-Enhancement*, NOE) auswertbar machen, um daraus strukturelevante Parameter im Sinne von *intramolekularen* Atomabständen und Winkeln zu berechnen.^[3] Beide Observablen sind jedoch nicht universell nutzbar. So können bei hochsubstituierten Substanzen der 3J -Kopplungspfad unterbrochen oder die Bestimmung von NOE-Kontakten wegen der kurzen Reichweite der Kern-Overhauser-Verstärkung nicht möglich sein.

Eine ergänzende Alternative zu diesen, auf der Größenskala von Molekülen, kurzreichweitigen und parametrisierungsbehafteten Observablen stellt die dipolare Kopplung als anisotrope und globale NMR-Messgröße dar.^[4] Gerade der globale Charakter der dipolaren Kopplung kann es erlauben, auch bei ungünstigen Kern-Kern-Abständen und Substitutionsmustern im Molekül, konfigurations- und konformationsbezogene Informationen aus methodisch einfachen NMR-Experimenten zu erhalten.

Zur Detektion von dipolaren Kopplungen sind seit den 1960er Jahren Methoden bekannt, der Einsatz in der Strukturaufklärung blieb jedoch bis Mitte der 1990er Jahre verwehrt.^[5] Dipolare Kopplungen können nur in anisotroper Umgebung bestimmt werden und skalieren in ihrer Größe mit dem Grad an induzierter Ordnung. Bis ca. Mitte der 1990er Jahre standen nur solche Medien zur Verfügung, die einen wesentlich zu großen Grad an Ordnung und demzufolge auch zu große dipolare Kopplungen lieferten. Diese starken Kopplungen dominieren dann das Spektrum und erfordern zur Auswertung die Berechnung eines simulierten Spektrums. Die Entwicklung von Medien, die dipolare Kopplungen in der Größenordnung von skalaren Kopplungen detektierbar machen, ist für den biomakromolekularen Bereich inzwischen soweit fortgeschritten, dass diese residualen dipolaren Kopplungen (*residual dipolar couplings* RDCs) heutzutage als Standardmessgröße in der Strukturaufklärung von z.B. Proteinen gelten.^[6] Für wasserunlösliche Analyten hingegen stehen nur sehr wenige etablierte Medien zur Verfügung.^[7] Insbesondere enantiomerenreine chirale Systeme, die auch zur Enantiomerendifferenzierung eingesetzt werden können, sind in ihrer Anzahl noch zu begrenzt, um RDCs eine breite Anwendung bei der Strukturaufklärung von kleinen bis mittleren chiralen organischen Molekülen zu ermöglichen.

2 Stand der Forschung

2.1 Strukturanalytik organischer Moleküle mittels NMR-Spektroskopie

Die Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie gliedert sich typischerweise in zwei aufeinander folgende Abschnitte. Zunächst ist es üblich die Konstitution eines Moleküls, also die Konnektivität der Atome bzw. von Molekülfragmenten zu bestimmen. Im Anschluss wird die resultierende zweidimensionale Atomkarte um Informationen hinsichtlich der räumlichen Anordnung vervollständigt.

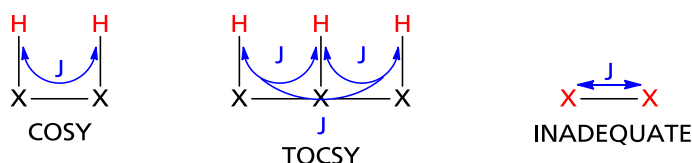
2.1.1 NMR-Experimente zur Konstitutionsbestimmung

Aus der großen Anzahl an verfügbaren NMR-Experimenten zur Bestimmung der Konnektivität eines Analyten sind lediglich diejenigen vorgestellt, die in Routineverfahren Einzug gehalten haben.^[8]

Für die Konstitutionsbestimmung ist es üblich auf zweidimensionale Korrelationsexperimente zurück zu greifen, die immer auf skalaren J -Kopplungen zweier wechselwirkender Kernspins beruhen.

Die Klassifizierung der Pulssequenzen erfolgt hinsichtlich der Kernsorten der beobachteten Kopplungspartner. Wird die Kopplung zwischen Kernen nur einer Kernsorte betrachtet, so bezeichnet man diese als *homonuklear*. Von *heteronuklearer* Kopplung spricht man, wenn die Wechselwirkung zwischen Kernen verschiedener Atomsorten betrachtet wird.

Homonukleare Korrelationsexperimente



Heteronukleare Korrelationsexperimente

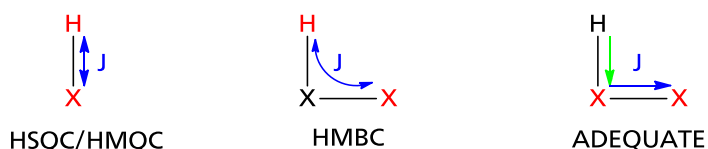


Abbildung 2-1: Darstellung der bei NMR-Korrelationsspektroskopie betrachteten Spinsysteme. In rot sind die korrelierten Kerne abgebildet; in blau der Kopplungspfad; der grüne Pfeil stellt die Anregung des Protons zur Messung der $^1J_{\text{HX}}$ -Kopplung dar. Beachte, dass im TOCSY-Experiment alle Kerne einer Sorte korreliert sind, solange J -Kopplungspfade zwischen ihnen vorhanden sind.

Aus der Korrelation *homonuklearer* Kopplungen lassen sich Atome und Molekülfragmente identifizieren, die durch ununterbrochene Kopplungspfade verbunden sind. Aufgrund der natürlichen Häufigkeit des ^1H -Atoms, dessen günstigen gyromagnetischen Verhältnisses und des großen Vorkommens in organischen Molekülen ist das ^1H - ^1H -COSY das am häufigsten angewandte *homonukleare* Korrelationsexperiment.^[9]

Das COSY-Experiment ist auf jede NMR-aktive Kernsorte anwendbar. Beim TOCSY-Experiment wird im Gegensatz zum COSY ein Kreuzsignal zwischen allen Kernen einer Sorte innerhalb eines Strukturfragments beobachtet, was es erlaubt in einem TOCSY-Spektrum ganze Spinsysteme abzubilden.^[10] Auch das TOCSY-Experiment findet vornehmlich bei NMR-aktiven Kernsorten mit hohen natürlichen Häufigkeiten Verwendung.^[11]

Korrelationen zwischen Kernen mit geringen natürlichen Häufigkeiten, wie beispielsweise ^{13}C mit nur ca. 1.1%, werden in INADEQUATE- oder ADEQUATE-Experimenten detektiert.^[12] Das ^{13}C - ^{13}C -INADEQUATE leidet hierbei unter einer sehr geringen Empfindlichkeit, wegen der geringen natürlichen Häufigkeit des ^{13}C -Isotops. Das alternative ^{13}C - ^{13}C -ADEQUATE bedient sich eines Tricks, indem mit ^1H ein Kern hoher Häufigkeit, von ca. 99.99%, angeregt und detektiert wird, sofern die Molekülstruktur dies sinnvoll erlaubt. Diese Methoden der zweidimensionalen

NMR-Spektroskopie finden routinemäßig Einsatz in der Aufklärung der Kohlenstoffgerüste von organischen Molekülen.

Aus Ergebnissen der *heteronuklearen* Korrelationsspektroskopie können weiterhin Aussagen über die Lage von Substituenten am Gerüst der untersuchten Analyten getroffen werden. Die Korrelationsexperimente HSQC, HMQC und HMBC erlauben eine Korrelation praktisch aller NMR-aktiven Kerne.^[13] Es werden so, ergänzend zu den *homonuklearen* Experimenten, weitere eindeutig identifizierbare Molekülfragmente gefunden, welche die Ergebnisse aus den *homonuklearen* Experimenten bestätigen und erweitern können.

Zentrales Merkmal der verschiedenen *heteronuklearen* Experimente ist die ausgeprägte Abhängigkeit der skalaren Kopplungskonstante nJ , von der Anzahl n der chemischen Bindungen zwischen den koppelnden Kernen. Dies gelingt bei ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ -Korrelationen besonders gut zur Unterscheidung von direkt protonierten Kohlenstoffatomen und solchen die zwei oder drei chemische Bindungen vom beobachteten Proton trennen.^[13] Die Unterscheidung direkt gebundener Kerne von solchen, die durch zwei bis drei Bindungen getrennt sind, ist für die Korrelation von ${}^1\text{H}$ und ${}^{13}\text{C}$ gut möglich. Die Größe der Kopplungskonstante bei direkt gebundenen Protonen hängt stark vom Hybridisierungsgrad des Kohlenstoffatoms ab. Je größer der „s“-Anteil ist, desto größer ist die Kopplungskonstante. ${}^1J_{\text{CH}}$ variiert von ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}_{\text{sp}} \approx 250 \text{ Hz}$ über ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}_{\text{sp}2} \approx 170 \text{ Hz}$ bis ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}_{\text{sp}3} \approx 125 \text{ Hz}$. Die Kopplungskonstanten von Paaren, die über mehrere Bindungen getrennt sind, sind signifikant kleiner. So gilt für ${}^2,3J_{\text{CH}} \approx 2\text{-}15 \text{ Hz}$. Zur Differenzierung zwischen ${}^2J_{\text{CH}}$ und ${}^3J_{\text{CH}}$ ist der Größenunterschied allerdings zu gering, sodass z.B. auf 1,1-ADEQUATE-Experimente zurück gegriffen werden muss.^[12c]

Aus der Kombination von *homo*- und *heteronuklear* korrelierten Spektren einer Substanz wird die Konnektivität der Strukturfragmente, also die Konstitution des Moleküls bestimmt.

Zur Beschreibung von Molekülen und zur Charakterisierung ihrer Eigenschaften ist es jedoch unabdingbar die Konformation und Konfiguration, also die räumliche Anordnung der Atome, zu bestimmen. Im Folgenden soll darauf eingegangen werden, welche Methoden zur Aufklärung von Konformation und Konfiguration mittels NMR-Spektroskopie zur Verfügung stehen und wo die Grenzen der aktuellen Routinemethoden liegen.

2.1.2 NMR-Experimente zur Konformations- und Konfigurationsbestimmung

Die dreidimensionale Anordnung von Atomen innerhalb eines Moleküls lässt sich durch die Menge an interatomaren Abständen sowie Bindungs-, Dieder- und Projektionswinkeln eindeutig beschreiben. Die einzige Ausnahme stellt das Enantiomerenpaar, also zwei spiegelbildliche Strukturen, dar. Hier sind sowohl die Atomabstände als auch alle Winkel innerhalb des Moleküls für beide Spiegelbilder identisch. Eine Unterscheidung ist in diesem Fall NMR-spektroskopisch nur dann erfolgreich, wenn die Spiegelsymmetrie aufgehoben wird. Die resultierenden energetisch unterschiedlichen Zustände lassen sich entweder durch chemische Modifikation der Enantiomere oder enantiomerenreine chirale Umgebungen während der Messung erzeugen.

Zur Beschreibung der dreidimensionalen Struktur eines Analyten sind also solche NMR-Observablen zu betrachten, die Abstands- und/oder Winkelinformationen liefern können. Eine Trennung in Konformationsbestimmung einerseits und Konfigurationsbestimmung andererseits ist generell nicht zu realisieren. Diese Tatsache kann bei flexiblen Molekülen sehr komplexe theoretische Berechnungen erfordern, welche die Strukturaufklärung sehr aufwendig oder sogar unmöglich machen können.

Die älteste Methode konformationsbezogene Parameter aus NMR-Observablen zu erhalten ist die empirische Karplusbeziehung.^[3a, 14] Sie stellt die Magnitude der $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante in Relation zum Diederwinkel θ entlang des Kopplungspaths dar. Kopplungskonstante und Diederwinkel hängen entsprechend Karplus nach Gleichung 2-1 voneinander ab.

$$^3J_{HH} = A + B \cdot \cos(\theta) + C \cdot \cos(2\theta) \quad 2-1^{[3a]}$$

Die Konstanten A, B und C sind hierbei empirische Parameter, deren jeweilige Größe von der beobachteten Substanzklasse abhängt. Um gemäß Karplus eine sinnvolle Aussage über den Diederwinkel basierend auf der Analyse der $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante treffen zu können, muss also eine große Anzahl an bekannten Substanzen mit vergleichbar substituierten Bindungssituationen möglichst genau charakterisiert sein. In Abbildung 2-2 ist zu erkennen, dass die Karplusbeziehung neben der notwendigen Parametrisierung in aller Regel für eine Kopplungskonstante $^3J_{HH}$ zwei verschiedene

Winkel θ liefert. Alle nach Karplus berechneten Winkel müssen also auf strukturelle Konsistenz hin überprüft werden.

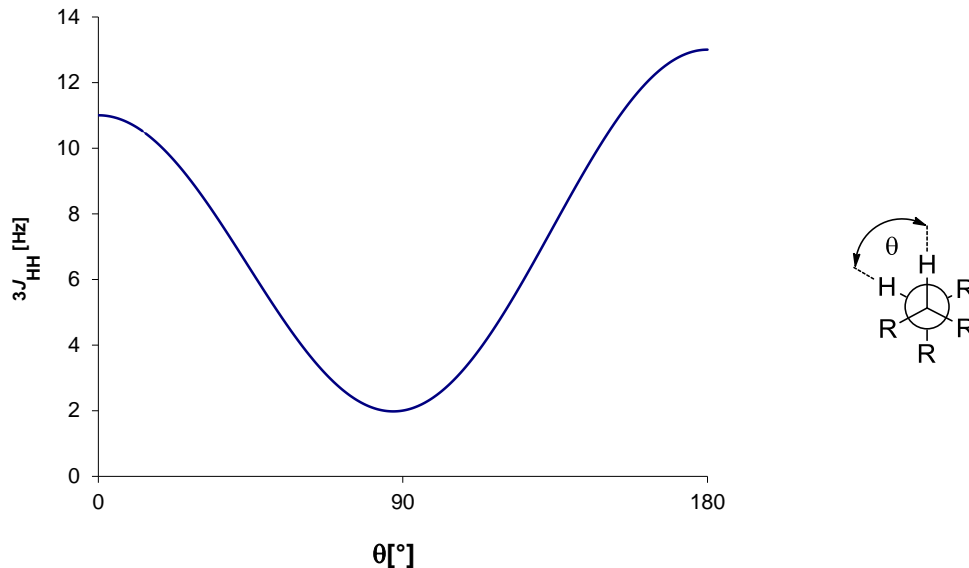


Abbildung 2-2: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Diederwinkel θ und der Magnitude der $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante entsprechend der Karplusgleichung.^[3a]

Für Kerne, die ein Abstand von $r \leq 0,45$ nm trennt, kann mittels Kern-Overhauser-Verstärkung (*Nuclear-Overhauser-Enhancement*, NOE) der genaue Kern-Kern-Abstand bestimmt werden.^[3c] Der NOE-Effekt ist eine dipolare Wechselwirkung der koppelnden Kernspins, dessen Größe von der Distanz der Kerne abhängt. Beobachtet werden in NOESY- longitudinale und in ROESY-Experimenten transversale Kreuzrelaxationen, die wegen nicht säkularer Anteile der Dipol-Dipol-Kopplung auftreten.^[15] Durch Messung der Relaxationsraten von Null- bzw. Doppelquantenübergängen W_0 und W_2 kann der Kern-Kern-Abstand in geeigneten Systemen bestimmt werden, auch wenn die Kerne nicht durch chemische Bindungen in direktem Kontakt stehen.^[16]

$$W_0 = \frac{1}{10} \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{r_{IS}^6} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} \quad 2-2$$

$$W_2 = \frac{3}{5} \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{r_{IS}^6} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \quad 2-3$$

In Gleichung 2-2 und 2-3 symbolisieren die jeweiligen γ_X das gyromagnetische Verhältnis der Kernsorte I bzw. S, $\hbar = h/2\pi$ stellt die Planck-Konstante dar und r_{XY} den

Kern-Kern-Abstand der betrachteten Kerne. τ_c ist die Korrelationszeit und ω_X die Larmorfrequenz der Kerne I bzw. S.

Der geringe Höchstabstand von nur 0.45 nm resultiert aus der Abhängigkeit des NOE-Effekts vom Kern-Kern-Abstand mit r^{-6} , sodass sich Kerne, wie in Abbildung 2-3 angedeutet, nur bei einem entsprechend kleinen räumlichen Abstand gegenseitig in ihren Relaxationsraten beeinflussen.

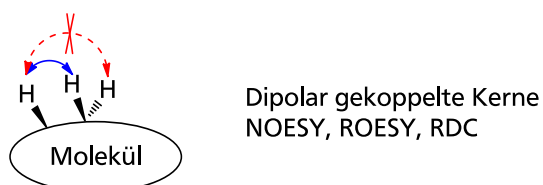


Abbildung 2-3: Abstrakte Darstellung von intramolekularen dipolaren Kopplungen. Die Kern-Overhauser-Verstärkung ist nur zwischen den mit dem blauen Doppelpfeil verbundenen Protonen zu beobachten. Die mit dem roten Doppelpfeil verbundenen Kerne sind hierfür zu weit voneinander entfernt.

Die NMR-Spektroskopie verbunden mit der Karplusbeziehung erlaubt es bei einer ausreichenden Anzahl von NOE-Kontakten aus Winkeln und Abständen innerhalb eines Strukturvorschlags gleichzeitig Konformation und Konfiguration mittels Distanz-Geometrie-Rechnung zu ermitteln.^[17] Da zumeist nicht ausreichend viele NOE-Kontakte vorliegen, ist eine zusätzliche Methode zur Messung konfigurations- und konformationsbezogener Parameter notwendig.

Als besonders geeignet hat sich seit Mitte der 1990er Jahre die dipolare (Rest-) Kopplung von Kernen mit Spin $I = \frac{1}{2}$ hervor getan.^[4]

Sie sind gegen den verhältnismäßig kurzreichweitigen NOE-Effekt, neben einer vergrößerten Reichweite, die vom Kern-Kern-Abstand mit r^{-3} abhängt, besonders durch ihren globalen Charakter abgesetzt, der eine Parametrisierung unnötig macht. Dies stellt sie auch im Bezug zur Karplusbeziehung als geeigneter dar.

Dipolare Kopplungen können als richtungsabhängige Größen nur dann beobachtet werden, wenn der untersuchte Analyt in seiner Zufallsbewegung eingeschränkt wird. Diese Ausrichtung kann mittels eines orientierenden Mediums, eines *Alignmentmediums*, erreicht werden. Die induzierte Ordnung darf hier nicht groß sein, da sonst die dipolaren Kopplungen das Spektrum überwiegen, es sehr komplex machen und eine Auswertung höchstens durch Simulation ermöglichen. Dieser Sachverhalt lässt sich durch den Vergleich der Arbeiten von Meerts *et al.* mit denen von Berger *et al.* verdeutlichen.^[18] Meerts *et al.* nutzten thermotrope Flüssigkristalle und induzierten so

eine große Ordnung. Bereits für p-Brom-Biphenyl **1**, ein verhältnismäßig einfach strukturiertes Molekül, mussten sie auf komplexe theoretische Berechnungen zurück greifen, um die experimentell erhaltenen Spektren durch Simulationen bestätigen zu können.^[18b] Berger *et al.* konnten zeigen, dass der Einsatz lyotroper Flüssigkristalle eine geringe Orientierung induzieren kann. Als Resultat wurde das ¹³C-NMR-Spektrum des orientierten Analyten Strychnin **2** in seiner Komplexität und Auflösung praktisch unverändert zum isotropen Fall erhalten.^[18a] Lediglich die Gesamtkopplungskonstante war um die residuale dipolare Kopplungskonstante in ihrem Betrag gegenüber der skalaren Kopplungskonstante verändert.

Die dipolaren Kopplungen finden erst dann eine sinnvolle Anwendung in der Strukturaufklärung, wenn ihr Betrag ca. 10% der zugehörigen *J*-Kopplung groß ist. In diesem Fall spricht man von dipolaren Restkopplungen oder residual-dipolaren Kopplungen (*residual dipolar couplings*, RDCs).^[4] Ist diese Bedingung erfüllt, so können die Gesamtkopplungskonstanten *T* den Spektren entnommen und die dipolare Kopplungskonstanten *D* nach Gleichung 2-4 berechnet werden.

$$T = J + 2D \quad 2-4$$

Nachdem RDCs in der Strukturaufklärung wasserlöslicher Substanzen, besonders von Biomakromolekülen, etabliert wurden, können heutzutage einfach auszuwertende Spektren von wasserunlöslichen Analyten aufgenommen werden.^[18a, 19]

Auch die Unterscheidung von Enantiomeren optisch aktiver Analyten mittels RDCs, die zuerst 1968 durch Sackmann *et al.* durch den Einsatz enantiomerenreiner chiraler thermotroper Flüssigkristalle erfolgte, profitiert von den Vereinfachungen der Spektren unter Verwendung schwach orientierender *Alignmentmedien*.^[19b, 20]

Im Folgenden soll die dipolare Kopplung als Grundlage der RDCs beschrieben werden. Anschließend wird näher auf die *weak alignment method*, der Methode zur Erzeugung von RDCs, und die erforderlichen *Alignmentmedien* eingegangen.

2.1.3 Dipolare Kopplungen

Die dipolare Kopplung ist die direkte magnetische Kern-Kern-Wechselwirkung über den Raum. Neben ihr sind die Quadrupolkopplung, die skalare Kopplungsanisotropie und die chemische Verschiebungsanisotropie (*chemical shift anisotropy*, CSA) richtungsabhängige NMR-Observablen. Die skalare Kopplungsanisotropie und die CSA sind für Kerne mit einem Kernspin = ½ sehr klein und gegenüber den isotropen Anteilen der Observablen in erster Näherung zu vernachlässigen. Die Quadrupolkopplung tritt nur für Kernsorten mit Kernspin ≥ 1 auf und spielt deswegen in ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren keine Rolle.

Die dipolare Kopplung zweier isolierter Kernspins I und S ist im statischen Fall durch den Hamilton-Operator der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung nach Gleichung 2-5 gegeben.^[21]

$$\hat{H}_{D_{IS}} = b_{IS} \left(3 \left(\hat{I} \cdot e_{IS} \right) \left(\hat{S} \cdot e_{IS} \right) - \hat{I} \hat{S} \right) \text{ mit } b_{IS} = -\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} \quad 2-5$$

\hat{I} und \hat{S} sind die Kernspindrehimpulsoperatoren der jeweiligen Kerne und e symbolisiert einen *internuklearen* Einheitsvektor zwischen I und S. Der Vorfaktor b_{IS} ist die Dipol-Dipolkopplungskonstante. Sie hängt für jedes Spinsystem spezifisch von den gyromagnetischen Verhältnissen γ_X der Kernsorten sowie dem Kernabstand ab. Befindet sich das betrachtete Spinsystem in einem starken, homogenen Magnetfeld, so wird der Hamilton-Operator für *homonukleare* Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nach Gleichung 2-6 gegeben, für *heteronukleare* Wechselwirkungen nach Gleichung 2-7.

$$\hat{H}_{IS} = b_{IS} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \left(3 \hat{I}_Z \hat{S}_Z - \hat{I} \hat{S} \right) \quad 2-6$$

$$\hat{H}_{IS} = b_{IS} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \left(2 \hat{I}_Z \hat{S}_Z \right) \quad 2-7$$

In Abbildung 2-4 ist θ als der Winkel, den die Kern-Kernverbindungsachse zum äußeren Magnetfeld B_0 einnimmt, dargestellt.

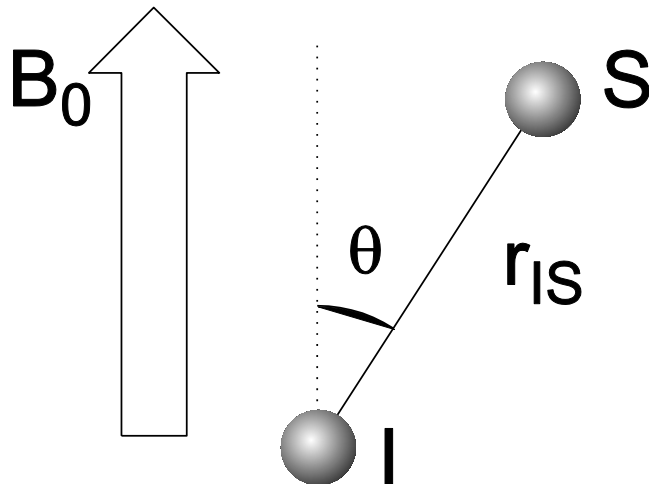


Abbildung 2-4 Darstellung eines dipolar gekoppelten Spinpaars IS mit den für die Größe von D_{IS} relevanten Faktoren, Winkel θ und Kernabstand r_{IS} .^[8]

Die im NMR-Experiment beobachtete säkulare Dipol-Dipol-Kopplung D_{IS} ist das Produkt aus dem winkelabhängigen Term in Gleichung 2-6, respektive 2-7, und dem Vorfaktor b_{IS} .

$$D_{IS} = b_{IS} \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} = -\frac{\hbar\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \frac{1}{r_{IS}^3} \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} \quad 2-8$$

Für dynamische Systeme, also Lösungen, gelten hinsichtlich D_{IS} zwei, wegen ihrer Richtungsabhängigkeit charakteristische, Grundlagen:

1. Wegen der Translation der Moleküle in der Lösung werden die *intermolekularen* dipolaren Wechselwirkungen ausgemittelt.
2. Wegen der Rotation der Moleküle werden die *intramolekularen* dipolaren Wechselwirkungen ausgemittelt.

Zu unterscheiden sind solche Fälle, in denen entweder eine vollständig isotrope Situation oder durch anisotrope Medien ein gewisser Grad an Ordnung vorliegt. In isotropen Proben mitteln sich sowohl die *inter-* als auch die *intramolekularen* dipolaren Wechselwirkungen zu null. Wird in anisotroper Umgebung hingegen die Rotationsbewegung der Moleküle eingeschränkt, ohne deren Translation zu verhindern, so lassen sich mit dem Ordnungsgrad skalierte *intramolekulare* dipolare Kopplungen beobachten. Medien, die in der Lage sind die freie Bewegung von Molekülen so einzuschränken, dass dipolare Kopplungen beobachtet werden können, werden als Orientierungsmedien oder *Alignmentmedien* bezeichnet.

Wenn der Grad an Orientierung so gering ist, dass die beobachteten dipolaren Kopplungen in der Größenordnung der skalaren Kopplungen oder darunter liegen, so spricht man von der *weak alignment method*. Es gilt dann die Annahme der säkularen Näherung.

In diesem Fall bezeichnet man die dipolaren Kopplungen als RDCs. Aus den Spektren schwach orientierter Analyten kann nach Gleichung 2-4 die Gesamtkopplungskonstante T direkt als Linienaufspaltung der Signale abgelesen und daraus die dipolare Restkopplung D berechnet werden.^[22]

Wegen der lediglich teilweisen Einschränkung der Rotationsbewegung von Molekülen durch das *Alignmentmedium* muss Gleichung 2-8 für RDCs angepasst werden. In die Betrachtung muss einfließen, dass die Molekülrotation auf der Zeitskala von NMR-Experimenten sehr schnell abläuft und somit nur gemittelte Orientierungen des Moleküls zum Magnetfeld beobachtet werden können. In diesem Fall gilt Gleichung 2-9 anstelle von Gleichung 2-8.

$$D_{IS} = -\frac{\hbar\mu_0}{4\pi}\gamma_I\gamma_S \frac{1}{r_{IS}^3} \frac{\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle}{2} \quad 2-9$$

Die eckigen Klammern in Gleichung 2-9 symbolisieren die zeitliche Mittelung über alle Orientierungen des Spinpaars IS zum Magnetfeld. Aus Gleichung 2-9 ergibt sich die Abhängigkeit der Kopplung von sowohl dem Kernabstand r_{IS} als auch dem Winkel θ der Kern-Kern-Verbindungsachse zum Magnetfeld B_0 .

Hier werden auch die Vorteile, die dipolare Kopplungen in der Strukturaufklärung gegenüber anderen Methoden, wie NOE und 3J -Kopplungsanalyse, besitzen, sichtbar. In Gleichung 2-9 sind ausschließlich parametrisierungsfreie Größen, wie Naturkonstanten, Kerneigenschaften, der Kernabstand r_{IS} und der Winkel θ vorhanden. θ bezieht sich darüber hinaus auf das externe Magnetfeld B_0 , was die dipolare Kopplung global macht. Dies wiederum erlaubt es Winkel zwischen B_0 und Kern-Kern-Verbindungsachsen auch dann zu bestimmen, wenn keine Wechselwirkung zwischen den Kernen stattfindet.

Aus der Abhängigkeit der dipolaren Kopplung nach Gleichung 2-9 ergeben sich zwei konzeptionelle Probleme. Die gemittelte Orientierung ist von vornherein unbekannt und die Beiträge von θ und r_{IS} zu D_{IS} lassen sich nicht ohne weiteres voneinander separieren. Lediglich für die von direkt gebundenen Kopplungspartnern ist r_{IS} bekannt,

hier entspricht der Abstand der Bindungslänge. Mit dem gleichnamigen Tensor \mathbf{S} lieferten Saupe *et al.* eine Lösung für das Problem der mittleren Orientierung.^[23] Kramer *et al.* lieferten 2004 eine eingängige, geometrische Aufarbeitung für den, dem Saupe-Tensor \mathbf{S} proportionalen, Alignmenttensor \mathbf{A} , der sprachlich durch Bax *et al.* 1997 eingeführt worden war.^[4a, 24]

Um aus der mathematisch schwer zu beschreibenden Molekülbewegung $\theta(t)$ im statischen Magnetfeld B_0 einen einfacher zu beschreibenden Ausdruck zu erhalten, wird aus dem Laborkoordinatensystem in ein molekülfestes Koordinatensystem gewechselt. Somit muss anstelle von $\theta(t)$ die zeitliche Veränderung des Magnetfelds $B_0(t)$ um das Molekül betrachtet werden. Es kann jetzt der Wahrscheinlichkeitstensor \mathbf{P} angegeben werden, der nach Gleichung 2-10 mit der mittleren Orientierung der betrachteten Kernspinpaare verknüpft ist.

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = P_{xx} r_x^2 + P_{yy} r_y^2 + P_{zz} r_z^2 \quad 2-10$$

P_{ii} sind die Eigenwerte von \mathbf{P} und entsprechen der Wahrscheinlichkeit, mit der das Magnetfeld B_0 entlang der jeweiligen Achse im Hauptachsensystem von \mathbf{P} ausgerichtet ist. Die r_i sind die kartesischen Koordinaten des Kernspinvektors \mathbf{IS} im Hauptachsensystem von \mathbf{P} , wie in Abbildung 2-5 dargestellt.

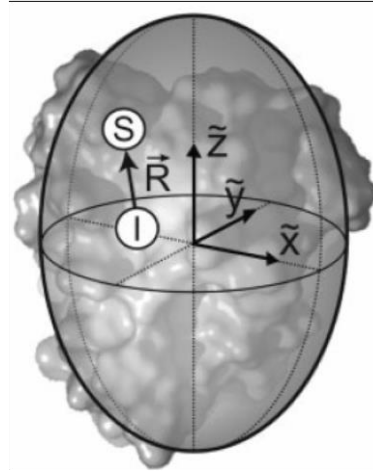


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung eines Kernspinpaares \mathbf{IS} im Hauptachsensystem des Wahrscheinlichkeitstensors \mathbf{P} . (Abbildung aus der Literatur entnommen)^[24]

Der Alignmenttensor \mathbf{A} ist die spurlose Form des Wahrscheinlichkeitstensors \mathbf{P} und ist nach Gleichung 2-11 zu berechnen.

$$\mathbf{A} = \mathbf{P} - \frac{1}{3} \mathbf{E} \quad 2-11$$

E symbolisiert den Einheitstensor. Analog zu P kann die mittlere Orientierung der betrachteten Kernspinpaare zu B_0 im Hauptachsensystem von A entsprechend Gleichung 2-12 ausgedrückt werden.

$$\left\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right\rangle = A_{xx} r_x^2 + A_{yy} r_y^2 + A_{zz} r_z^2 \quad 2-12$$

A_{ii} sind die Eigenwerte des Alignmenttensors und r_i die kartesischen Koordinaten des Kernspinvektors IS im Hauptachsensystem von A .

Durch Einsetzen von Gleichung 2-12 in Gleichung 2-9 erhält man einen Ausdruck zur Beschreibung der dipolaren Kopplung mittels der Eigenwerte von A .

$$D_{IS} = b_{IS} (A_{xx} r_x^2 + A_{yy} r_y^2 + A_{zz} r_z^2) \quad 2-13$$

Mit Gleichung 2-13 lässt sich aus gemessenen dipolaren Kopplungen und einem vorhandenem Strukturvorschlag also der Alignmenttensor berechnen, der nach Gleichung 2-12 Informationen über die gemittelte Orientierung und damit wiederum gewünschte Strukturinformationen enthält. Wie die Strukturinformationen aus A erhalten werden können, soll im Folgenden erläutert werden.

Der Alignmenttensor A ist eine reelle, spurlose, symmetrische (3x3)-Matrix, womit er durch fünf unabhängige Elemente definiert ist. Um A vollständig zu definieren müssen also fünf linear unabhängige RDCs bestimmt werden. Die Abstände zwischen den koppelnden Kernen, die nach Gleichung 2-9 die dipolare Kopplung D_{IS} und demzufolge auch den Alignmenttensor A beeinflussen, müssen in einem Strukturvorschlag vorgegeben werden. Bei z.B. direkt gebundenen Kernen ist dies einfach die Bindungslänge. Abstände von nicht direkt gebundenen, weiter voneinander entfernten, Kernen können bei starren Molekülen aus einem, in der Regel mit quantenchemischen Methoden berechneten, Strukturvorschlag entnommen werden.

Aus der Kombination der experimentell bestimmten RDCs und den vorhergesagten Atomkoordinaten kann A durch Lösen eines Gleichungssystems berechnet werden.^[25]

Da die RDCs von Kernspinpaaren, deren internukleare Vektoren parallel stehen, linear abhängig sind, sind diese Vektoren für die Strukturanalyse ohne Nutzen.

Wenn mehr als fünf linear unabhängige RDCs gemessen werden ist dieses Gleichungssystem überbestimmt. In diesem Fall lässt es sich durch eine Singulärwertzerlegung (*singular value decomposition*, SVD) einfach lösen.

Aus der SVD werden die fünf Elemente von \mathbf{A} , die Eigenwerte A_{ii} , die Eigenvektoren und Gütekriterien erhalten, die die Lösbarkeit des Gleichungssystems beurteilen lassen. Darüber hinaus werden die $RDCs^{theo}$ als beste theoretische Lösung des Gleichungssystems für den vorgegebenen Strukturvorschlag erhalten. Aus dem Vergleich von experimentellen und theoretischen RDCs kann die Qualität des Strukturvorschlags beurteilt werden.

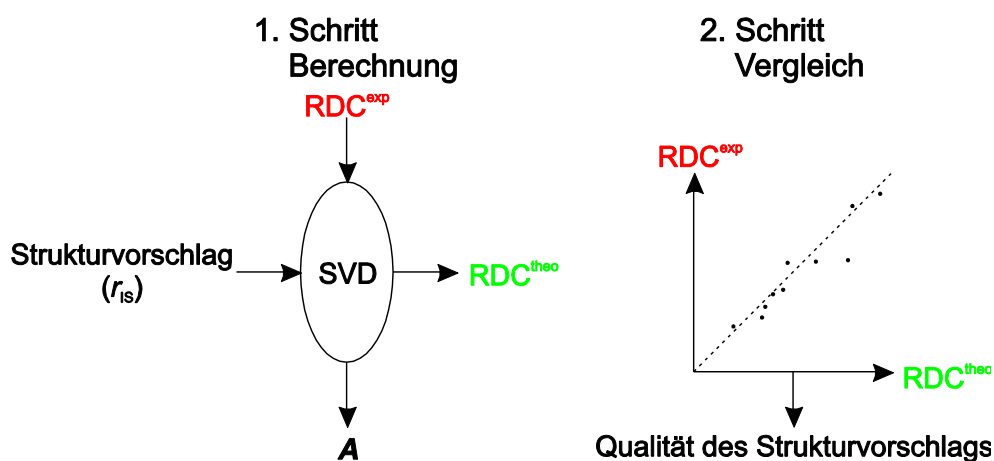


Abbildung 2-6: Einsatz von RDCs in der Strukturanalyse mittels SVD. In einem ersten Schritt werden aus den experimentellen $RDCs^{exp}$ und dem Strukturvorschlag simultan \mathbf{A} und die dem Strukturvorschlag entsprechenden $RDCs^{theo}$ berechnet. Aus dem Vergleich von $RDCs^{theo}$ mit $RDCs^{exp}$ kann anschließend die Qualität des Vorschlags beurteilt werden.^[25b]

Die Überbestimmtheit des Gleichungssystems ist hierbei von größter Bedeutung. Sind nur fünf RDCs bestimmt, so wird, unabhängig vom Strukturvorschlag, immer ein eindeutig bestimmter Alignmenttensor \mathbf{A} erhalten. Die Korrelation zwischen experimentellen und theoretischen RDCs ist perfekt. Erst ab der sechsten RDC ist das Gleichungssystem überbestimmt und für verschiedene Strukturvorschläge werden verschiedene Alignmenttensoren \mathbf{A} und $RDCs^{theo}$ erhalten. Durch verschieden gute Übereinstimmung der $RDCs^{exp}$ mit den jeweiligen $RDCs^{theo}$ der einzelnen Strukturvorschläge, lässt sich derjenige Vorschlag auswählen, der die reale Struktur am besten repräsentiert. Hier ist die Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen RDCs im Vergleich zu denen der übrigen Vorschläge am größten. Alle Konformationen aller möglichen Diastereomere müssen deswegen als Strukturvorschlag einer SVD unterworfen werden, um das vorliegende Konformerensemble der korrekten Konfiguration identifizieren zu können. Gerade bei flexiblen Molekülen ist es möglich, dass nicht ein einzelner Vorschlag alleine die Struktur widerspiegeln muss. Alternativ kann lediglich ein Teil der bestimmten RDCs,

jedoch immer mindestens fünf, dazu verwendet werden A zu berechnen. Die nicht verwendeten RDC^{exp} können dann mit ihren berechneten theoretischen Gegenstücken verglichen und die Brauchbarkeit des Vorschlags beurteilt werden. Zur Durchführung der SVD stehen eine Reihe von Computerprogrammen, wie PALES, RDC@hotFCHT oder MSpin-RDC zur Verfügung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dabei ausschließlich auf RDC@hotFCHT zurückgegriffen.^[26] Das Programm liefert, neben dem Tensor A und den zugehörigen RDC^{theo} , auch eine Reihe von Gütekriterien zur mathematischen Beurteilung der Übereinstimmung der gemessenen RDC^{exp} mit den dem Strukturvorschlag entsprechenden berechneten RDC^{theo} . Eine Auswahl dieser Qualitätsfaktoren wird im Folgenden kurz vorgestellt.

Der Korrelationskoeffizient R , oder auch dessen quadrierte Form R^2 , gibt ein Maß für die Übereinstimmung der gemessenen RDC^{exp} mit den berechneten RDC^{theo} . Er berechnet sich nach Gleichung 2-14.

$$R = \frac{\frac{1}{n} \cdot \sum^n [(D_{exp} - \overline{D}_{exp}) \cdot (D_{calc} - \overline{D}_{calc})]}{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{exp} - \overline{D}_{exp})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{calc} - \overline{D}_{calc})^2}} \quad \text{mit } \overline{D} = \frac{1}{n} \cdot \sum^n D \quad 2-14$$

Ist die Summe der Abweichungen vom arithmetischen Mittel aller Werte für jeweils die gemessenen und die berechneten Größen klein, so nimmt R einen Betrag nahe 1 ein. Die Korrelation wird dann als hoch angesehen. Hierin liegt auch die Schwäche dieses Parameters zur Beurteilung einer Korrelation. So kann durch die arithmetische Mittelung als Bezugsgröße ein Betrag für R sehr nahe 1 erzielt werden, obwohl die Streuung eines oder mehrerer Datenpunkten um die korrespondierenden linearen Modelle groß sind. Die mathematische Grundlage des Korrelationskoeffizienten kann diese Streuung nicht kompensieren.

Genau diese Streuung in Form eines Gütekriteriums stellt die Wurzel der mittleren Fehlerquadrate (*root mean square deviation*, RMSD) dar. Die RMSD gibt die Durchschnittsvarianz zwischen den betrachteten gemessenen und berechneten Werten wieder. Sie berechnet sich nach Gleichung 2-15.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{exp} - D_{calc})^2} [Hz] \quad 2-15$$

Die intrinsische Schwierigkeit RMSD als Gütekriterium zu nutzen ist darin begründet, dass bei identischer Abweichung kleine Größen stärker fehlerbehaftet erscheinen, als

große Größen. Um dieser ungleichen Gewichtung zu begegnen haben Cornilescu *et al.* 1998 den Q-Faktor eingeführt.^[27] Dieser gewichtet die RMSD mit der Wurzel der mittleren Quadrate der Messwerte und erlaubt es so Systeme mit ähnlichen Q-Faktoren direkt miteinander zu vergleichen.

$$Q = \frac{RMSD}{RMS} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum (D_{\text{exp}} - D_{\text{calc}})^2}}{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum (D_{\text{exp}})^2}} \quad 2-16$$

Die Anwendbarkeit des Verfahrens, RDC^{exp} mit RDC^{theo} vergleichend zur Beurteilung von Strukturvorschlägen und somit zur Strukturaufklärung einzusetzen, konnte durch mehrere Gruppen an verschiedenen Stellen gezeigt werden.

Thiele *et al.* gelang die Zuordnung diastereotoper Protonen in Strychnin **2** mit Hilfe von RDCs, die aus lyotrop flüssigkristallinen Phasen von Poly- γ -benzyl-L-glutamat (PBLG) erhalten wurden.^[18a] Entsprechend der in Abbildung 2-6 dargestellten Vorgehensweise konnten beim Vergleich von $RDCs^{\text{exp}}$ und $RDCs^{\text{theo}}$ aus dem Vorschlag mit der größten Übereinstimmung eine eindeutige Zuordnung der diastereotopen Protonen getroffen werden. Weitere Beispiele sind die Identifikation von α - und β -Anomeren von pyranosen Formen von Kohlenhydraten durch Shapiro *et al.* sowie die Zuordnung der relativen Konfiguration an einem Dihydropyridonderivat durch Courtieu *et al.*^[28] Courtieu *et al.* lösten damit ein Problem, das in isotroper Lösung mit klassischen NMR-Methoden bisher nicht geklärt werden konnten. Ebendiese Gruppe konnte des Weiteren die relative Konfiguration von Protonen bezüglich der Doppelbindung in Norbornen **3** eindeutig bestimmen.^[19b] Diese Arbeit zeigte die Möglichkeit mit enantiomerenreinen chiralen *Alignmentmedien* enantiotop Atompositionen eindeutig unterscheiden zu können.

Neben Strychnin **2** und Norbornen **3** als strukturell bereits gut charakterisierte Substanzen wurde das Prinzip der Unterscheidung diastereotoper Protonen und Zuordnung anderer funktioneller Gruppen mittels RDCs erfolgreich an Terpenen wie Menthol **4** oder Isopinocampheol **5** bewiesen.^[10, 29] Abbildung 2-7 zeigt die Strukturen dieser vier Benchmarkschsubstanzen.

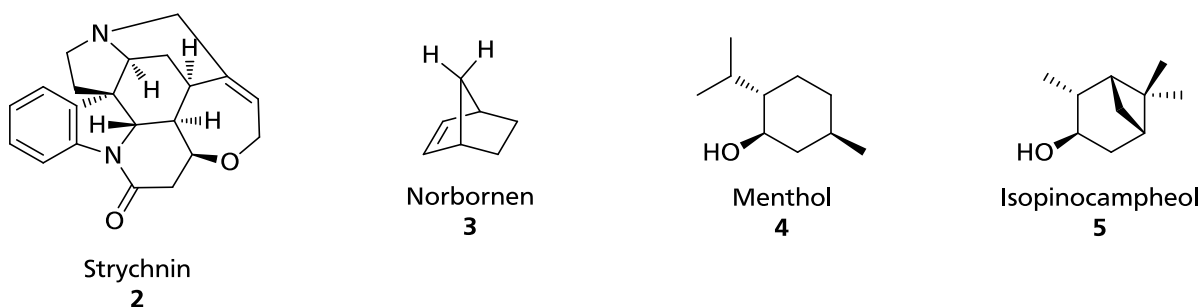


Abbildung 2-7: Die Strukturen der gängigen RDC-Vergleichssubstanzen Strychnin 2, Norbornen 3, Menthol 4 und Isopinocampheol 5.

Die in Abbildung 2-8 dargestellten Sphaeropsidin A 6, Spiroindan 7 und Ludartin 8 konnten in ihrer Struktur hinsichtlich der relativen Konfiguration sogar erst durch den Einsatz von RDCs nach der oben beschriebenen Methode uneindeutig aufgeklärt werden.^[30]

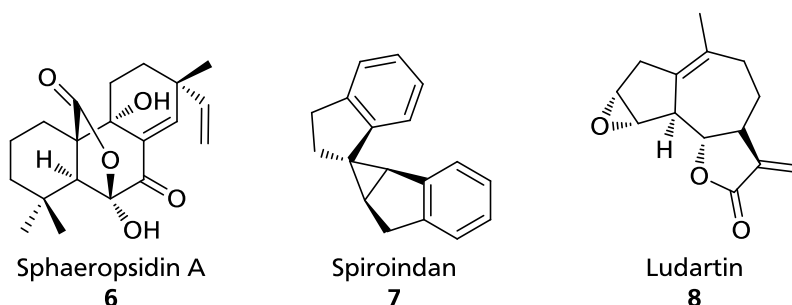


Abbildung 2-8: Sphaeropsidin A 6, Spiroindan 7 und Ludartin 8 als Beispiele für Fälle, in denen die Strukturaufklärung letztendlich nur durch den Einsatz von RDCs gelingen konnte.^[30]

Neben diesen starren Molekülen konnten auch Erfolge bei der Strukturbestimmung flexibler Moleküle mittels RDCs erzielt werden.

Thiele *et al.* nutzen, zur Aufklärung der relativen Konfiguration der stereogenen Zentren eines flexiblen α -Methylen- γ -butyrolactons 9, das Prinzip eine virtuelle Struktur als Übergang aus dem Ensemble zweier Konformationen darzustellen. Ein *single-tensor-fit* über diese gemittelte Struktur lieferte eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten RDCs.^[31]

Griesinger *et al.* nutzten die Methode um am marinen Naturstoff Sagittamid A 10 die relative Konfiguration der stereogenen Zentren zu bestimmen.^[32] Carlomagno *et al.* waren in der Lage an dem sehr flexiblen Molekül Archazolide A 11 mittels RDCs gleichzeitig Konfiguration und Konformation stereogener Zentren zu bestimmen.^[33]

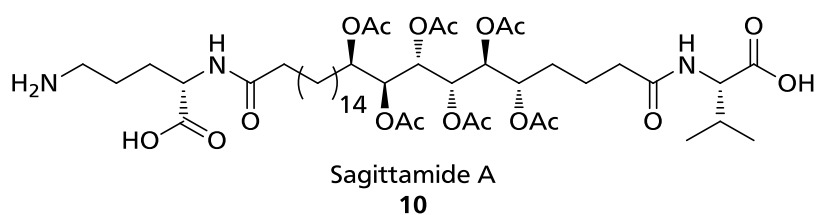
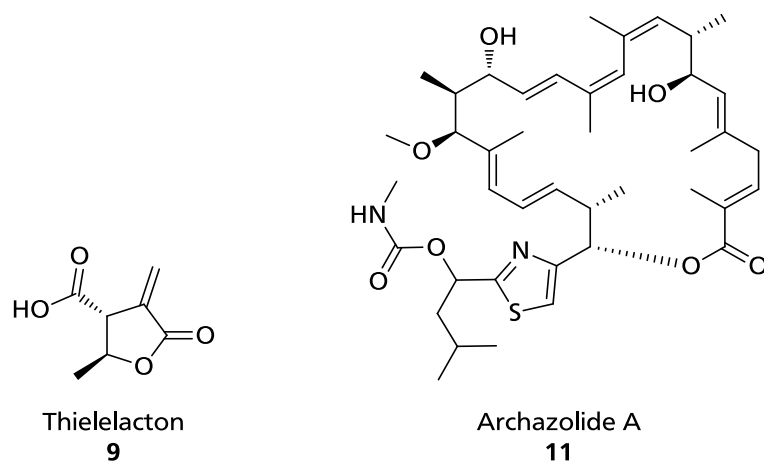


Abbildung 2-9: α -Methylen- γ -butyrolacton 9, Sagittamid A 10 und Archazolide A 11, anhand derer die Methode der Strukturaufklärung flexibler organischer Substanzen kleiner Molmasse mittels RDCs erfolgreich demonstriert werden konnte.^[31-33]

2.1.4 Alignmentmedien

Alle Medien, die eine Messung anisotroper NMR-Observablen eines Analyten ermöglichen werden als *Alignment*- oder Orientierungsmedien bezeichnet. Für die NMR-Spektroskopie kleiner organischer, wasserunlöslicher Moleküle stehen zurzeit zwei Typen von *Alignmentmedien* zur Verfügung. Auf der einen Seite stehen die lyotrop-flüssigkristallinen Phasen (LLC-Phasen) deren inhärente Ordnung auf den Analyten übertragen wird und auf der anderen Seite die anisotrop gequollenen Polymergele, die durch Übertragung von Scherkräften eine Orientierung des Analyten bewirken (*strain-induced-alignment in a gel*, SAG).^[19d, 34]

2.1.4.1 Flüssigkristalline Phasen

In flüssigkristallinen Phasen kann die freie Rotation von kleinen Molekülen eingeschränkt werden. Die Anisotropie der Phase selbst wird hierbei auf den Analyten übertragen wodurch RDCs beobachtbar werden.^[34]

Diese Eigenschaft der Phase rührt aus dem flüssigkristallinen Zustand, in dem kondensierte Materie in einem Mesozustand (*meso* gr. zwischen) vorliegt. Eine solche Mesophase zeichnet sich durch eine dem flüssigen Zustand ähnliche Fluidität aus, weist jedoch eine ausgeprägte Fernordnung ihrer Mesogene auf.^[35] Es resultieren anisotrope physikalische Eigenschaften die auch im kristallinen Zustand gefunden werden, wie z.B. Doppelbrechung.

Durch diese Eigenschaften kann ein Analyt in einem Flüssigkristall unter Einschränkung der freien Molekülrotation bei Erhalt der Translationsfreiheit anisotrop ausgerichtet werden.^[36]

Flüssigkristalle werden von solchen Verbindungen gebildet, die selbst ausgeprägte anisotrope Formen aufweisen. Sie können von reinen mesogenen Verbindungen, Mischungen dieser Verbindungen und von Lösungen von Mesogenen in nichtmesogenen Lösemitteln gebildet werden.

Klassifiziert werden sie üblicherweise danach, ob sie in Abhängigkeit der Temperatur oder der Konzentration des Mesogens in einem Lösemittel gebildet werden. Die erste Variante wird als *thermotroper* Flüssigkristall bezeichnet. Thermotrope Flüssigkristalle wurden bereits 1888 von Reinitzer und Lehmann am Schmelzverhalten von Cholesterylestern beschrieben.^[37] Die bemerkenswerteste makroskopische Eigenschaft

ist das Auftreten einer trüben Schmelze beim Erwärmen des festen Esters. Erst ab einer charakteristischen Temperatur, dem Klärpunkt, liegt eine klare isotrope Schmelze vor. Als *lyotrope* Flüssigkristalle werden Lösungen von Mesogenen in nichtmesogenen Lösemitteln bezeichnet. Die Ausbildung solcher flüssigkristallinen Phasen kann nicht nur von der Temperatur abhängig sein, sondern vor allem von der Konzentration des Mesogens.^[38]

Obwohl Mesogene in der Regel starre und offensichtlich anisotrope Moleküle kleiner bis mittlerer Masse sind, können auch bestimmte Polymere als Mesogene wirken. Hierbei kommen wiederum solche Polymere in Frage, die selbst eine hochgradige Anisotropie in ihrer Geometrie aufweisen. So ist es nicht verwunderlich, dass zunächst biopolymere Systeme wie das stäbchenförmige Tabakmosaikvirus als Mesogen in LLC-Phasen beschrieben wurden.^[39] Synthetische Polymere besitzen in Lösung oft keine stabile anisotrope Überstruktur und sind deswegen nicht als Mesogene geeignet. Ausnahmen stellen solche Polymerklassen dar, die in der Regel stabile α -Helices in ihren Rückgraten aufweisen. Das erste synthetische Polymer, das als Mesogen in lyotrop-flüssigkristallinen Phasen eingesetzt wurde war aus diesem Grund auch PBLG, das eine in Lösung durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisierte α -Helix besitzt.^[40] Neben diesen Homopolypeptiden können Polyisocyanate, Polyisocyanide, Polyguanidine, Polyacetylene und weitere Polymere mit steifen Rückgraten Mesophasen in Lösung ausbilden.^[41]

L. Onsager beschreibt in der nach ihm benannten Theorie einen Weg, Flüssigkristalle polymerer Mesogene theoretisch vorherzusagen, indem der Wechsel von einer isotropen Lösung des Mesogens zum lyotropen Flüssigkristall auf Basis der asymmetrischen Geometrie des Mesogens berechnet wird.^[42] Onsager macht hierbei die Annahme, dass die Mesogene Stäbchen sind, die keine weitere Feinstruktur besitzen. Darüber hinaus seien sie nicht deformierbar, was das axiale Verhältnis a , den Quotienten aus Länge L und Durchmesser D der Stäbchen, zur einzigen relevanten Eigenschaft der Mesogene macht. Zusätzlich besteht die einzige Wechselwirkung der Mesogene untereinander aus sterischer Abstoßung. Unter Berücksichtigung dieser Annahmen kann der Phasenübergang von isotroper Lösung zum lyotropen Flüssigkristall rein entropisch beschrieben werden. Die freie Energie A des Systems kann nach Gleichung 2-14 angegeben werden.^[42-43]

$$\frac{A}{Nk_B T} = \frac{\mu_o}{k_B T} + \ln\left(\frac{N}{V}\right) - 1 + \sigma(f(\theta)) + b \cdot \rho(f(\theta)) \cdot \frac{N}{V} \quad 2-14$$

Es sind hier N die Anzahl der Stäbchen, V das Volumen, T die Temperatur und μ_o das chemische Potential, k_B ist die Boltzmannkonstante und b das Ausschlussvolumen ($b = (\pi/4)L^2D$). Besonders relevant sind die Größen $\sigma(f(\theta))$ und $\rho(f(\theta))$, die Funktionale der Orientierungsverteilungsfunktion $f(\theta)$ der Mesogene bezüglich der Vorzugsausrichtung, des sogenannten Direktors sind. Dabei beschreibt $\sigma(f(\theta))$ die Orientierungsentropie des Mesogens. Betrachtet man jetzt einen Phasenübergang von isotroper Lösung zum lyotropen Flüssigkristall, so kommt es zwar durch die höhere Ordnung zu einem Entropieverlust des einzelnen Mesogens, jedoch wird das Ausschlussvolumen geringer und mehr Mesogene können gleichzeitig pro Volumenteil vorhanden sein. Dies erhöht die Gesamtentropie des Systems. Der Term $b \cdot \rho(f(\theta)) \cdot N \cdot V^{-1}$ beschreibt diesen Sachverhalt, der in Abbildung 2-10 bildlich gezeigt ist. Während die einzelnen Mesogene im links angedeuteten isotropen Zustand durch ein größeres verfügbares Volumen freier beweglich sind, schränken sie sich gegenseitig durch die höhere Ordnung im rechten anisotropen Fall weniger ein, was eine höhere Dichte von Mesogenen im selben Volumenanteil erlaubt.

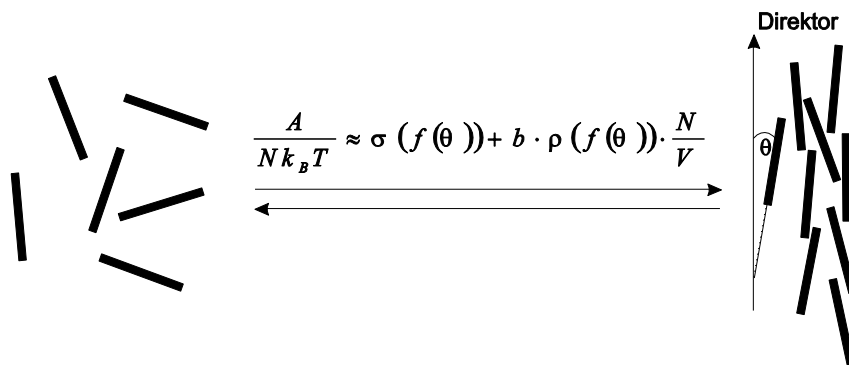


Abbildung 2-10: Graphische Darstellung der Beiträge von $\sigma(f(\theta))$ und $b \cdot \rho(f(\theta)) \cdot N \cdot V^{-1}$ auf die Ordnung von Mesogenen innerhalb einer Phase. Ist der Beitrag des Entropiegewinns durch die Minimierung des Ausschlussvolumens $b \cdot \rho(f(\theta)) \cdot N \cdot V^{-1}$ größer als der des Entropieverlusts $\sigma(f(\theta))$ durch Erhöhung des Ordnungsgrads, so ordnen sich die Mesogene mit einer Vorzugsausrichtung (Direktor) zu einer flüssigkristallinen Phase an. (Abbildung der Literatur nachempfunden)^[44]

Betrachtet man weiter die beiden letzten Terme von Gleichung 2-14 so kann auch das Phänomen einer kritischen Konzentration c_{krit} erklärt werden, bei der in einem bestimmten Lösemittel bei einer gegebenen Temperatur der Phasenübergang zwischen

isotroper Lösung und LC-Phase liegt. Da nur der vierte Term von der Konzentration der Mesogene abhängt, wird A bei niedrigen Konzentrationen von der Orientierungsentropie der einzelnen Stäbchen dominiert. Erst wenn $N \cdot V^{-1}$ groß wird ist eine Packung der Mesogene mit einem Entropiegewinn verbunden. Der Punkt, an dem der Entropieverlust in Term drei durch den Entropiegewinn in Term vier aufgehoben ist, kennzeichnet c_{krit} und den Phasenübergang.

Zunächst wird allerdings ein Zweiphasengebiet, mit koexistierender isotroper und anisotroper Phase, beobachtet. Erst wenn der Beitrag von Term vier deutlich überwiegt, liegt ein homogen einphasiger lyotroper Flüssigkristall vor.

Nach der Onsager-Theorie ist das axiale Verhältnis a direkt proportional der Kettenlänge des Polymers, demzufolge müsste c_{krit} mit steigender Kettenlänge des Polymers unbegrenzt sinken können. Da reale Polymere jedoch nicht streng starre Stäbchen darstellen und mit zunehmender Kettenlänge eine steigende Flexibilität aufweisen können, liegen die nach Onsager vorhergesagten c_{krit} immer unter den experimentell gefundenen.^[43]

Die Onsager-Theorie wurde deswegen um zwei Modelle erweitert, mit deren Hilfe der Flexibilität realer Polymere Rechnung getragen wird.^[45]

Das *freely-jointed-chain* Modell beschreibt niedermolekulare Mesogene die mittels flexibler Abschnitte zu einer Polymerkette verbunden sind. Die Polymere werden als Ketten von starren Abschnitten fester Länge beschrieben, sogenannter Kuhn-Segmente, die miteinander völlig frei verknüpft sind. Um polymere Mesogene zu beschreiben, die durch Krümmung oder Torsion Flexibilität erhalten, wird das *persistent-chain* oder auch *wormlike-chain* Modell heran gezogen. In diesem Modell wird die Flexibilität gleichmäßig über die Konturlänge des Polymers verteilt.

Beide Modelle sind in Abbildung 2-11 als Erweiterungen der Onsager-Theorie schematisch dargestellt.^[45]

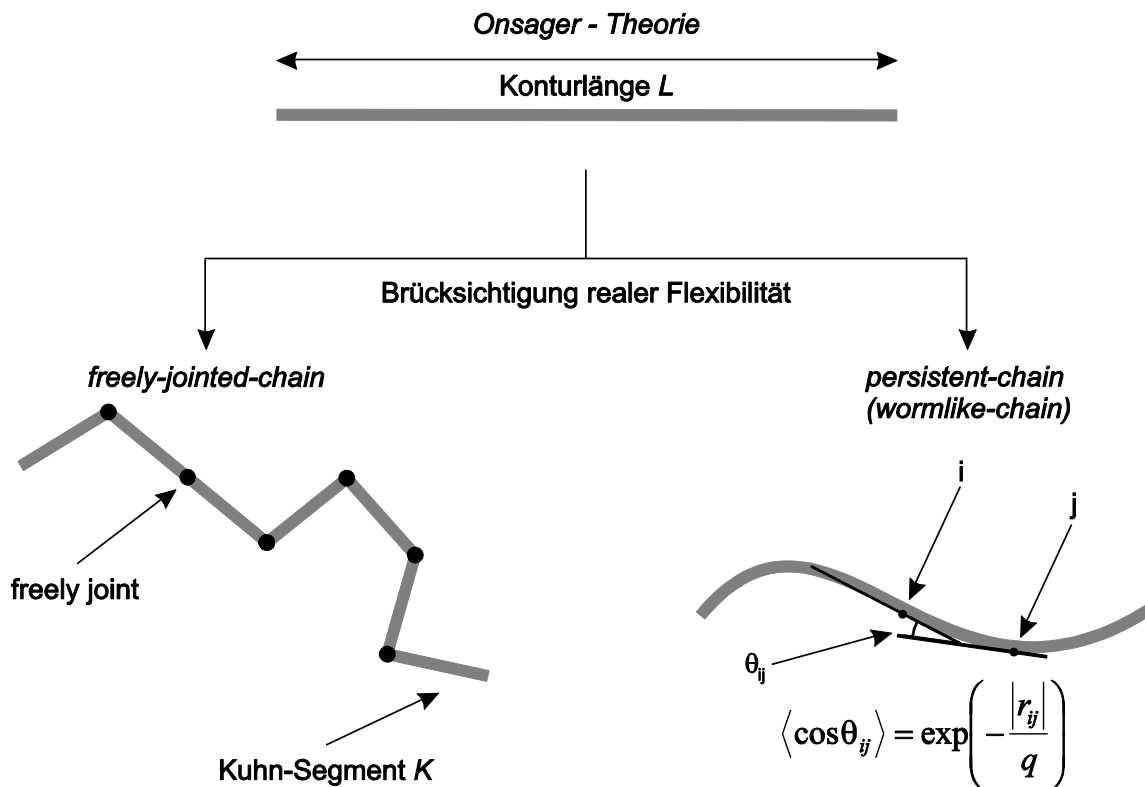


Abbildung 2-11: Graphische Gegenüberstellung der Erweiterungen der Onsager-Theorie zur Beschreibung realer Polymere als Mesogene in lyotrop-flüssigkristallinen Phasen. Das *freely-jointed-chain* Modell zur Darstellung flexibel verknüpfter starrer mesogener Abschnitte (Kuhn-Segmente) und das *persistent-chain* Modell zur Darstellung kettensteifer Polymere mit einer Restflexibilität. (Abbildung der Literatur nachempfunden)^[44]

Die mesogenen Eigenschaften eines Polymers werden nach dem *persistent-chain* Modell hauptsächlich durch die Persistenzlänge q bestimmt.

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = \exp\left(-\frac{|r_{ij}|}{q}\right) \quad 2-15$$

Nach Gleichung 2-15 ist q also die gemittelte Strecke r_{ij} entlang des Polymers zwischen allen Punkten i und j , an denen zwei tangential zum Polymerrückgrat orientierte Vektoren noch eine gemeinsame Vorzugsausrichtung einnehmen. Es folgt, dass q umso größer ist, je starrer das betrachtete Polymer ist. Für Polymere deren Kettenlänge wesentlich größer als die Persistenzlänge ist, werden die beiden Modelle nach Gleichung 2-16 miteinander verknüpft, indem die Länge eines Kuhn-Segments durch q ausgedrückt wird.^[46]

$$K = 2q \quad 2-16$$

Das axiale Verhältnis muss für reale Polymere von $a=L/D$ demzufolge, nach Onsager, zu einem effektiven axialen Verhältnis $a' = K/D$ korrigiert werden.

Ausgehend von der Onsager-Theorie ist es jetzt möglich nach Khokhlov und Semenov die freie Energie von Lösungen flexibler Polymere zu berechnen.^[47] Der wichtigste Unterschied der Ergebnisse liegt im Beitrag der Orientierungsentropie $\sigma(f(\theta))$ zur freien Energie A , da die notwendige Ordnung der flexiblen Abschnitte zusätzlich zu den starren mesogenen Bereichen einen größeren Verlust an Freiheitsgraden bedeutet. Die Vergrößerung des Beitrags von $\sigma(f(\theta))$ zu A bedeutet, dass der konzentrationsabhängige Term erst bei höheren Polymerkonzentrationen überwiegen kann und somit c_{krit} höher liegen muss, als durch die klassische Onsager-Theorie vorhergesagt. Der Zusammenhang von c_{krit} eines homogenen einphasigen flüssigkristallinen Systems und dem effektiven axialen Verhältnis a' ist in Gleichung 2-17 und 2-18 für das jeweilige Modell gegeben.^[47a, 47c]

$$c_{krit} = \frac{4,86}{a'} \quad (\text{freely-jointed-chain}) \quad 2-17$$

$$c_{krit} = \frac{11,39}{a'} \quad (\text{persistent-chain}) \quad 2-18$$

Aus diesen beiden Gleichungen wird ersichtlich, dass c_{krit} umgekehrt proportional zu a' ist. Dementsprechend fällt c_{krit} mit steigender Persistenzlänge q des Polymers.

Nach Dupré kann c_{krit} nur so lange abnehmen, wie $L < q$ gilt. Deswegen kann c_{krit} für ein bestimmtes Polymer nur bis zu einer charakteristischen Kettenlänge sinken.^[48] Da es im Sinne der Anwendung von lyotrop flüssigkristallinen Phasen als *Alignmentmedien* sinnvoll ist, Polymere mit möglichst kleinen c_{krit} zu verwenden, müssen solche Polymere mit möglichst großer Persistenzlänge eingesetzt werden. Vergleichend kann aus Gleichung 2-17 und 2-18 abgelesen werden, dass für gleiche Werte von K ein Polymer, dass nach dem *freely-jointed-chain* Modell beschrieben werden kann, einen kleineren Wert für c_{krit} annimmt. Allerdings können Polymere die dem *persistent-chain* Modell entsprechen nach Gleichung 2-16 durch sehr große Werte für q auch sehr große Werte für K annehmen. Demzufolge kann die real zu erreichende c_{krit} für *persistent-chain* Polymere deutlich kleiner sein, als die für *freely-jointed-chain* Polymere.

Zu Beginn des Kapitels wurde die Eignung von lyotrop-flüssigkristallinen Phasen als Orientierungsmedium angesprochen.

Inzwischen sind neben kommerziell erhältlichen Homopolypeptiden, wie PBLG, Poly- γ -ethyl-L-glutamat (PELG) und Poly- ε -carboxybenzyloxy-L-lysin (PCBLL), auch nichtpeptidische Polymere wie Polyacetylene, ein Polyguanidin und ein Polyisocyanid mit großen Persistenzlängen in Lösung als mesogene Polymere in zur Orientierung organischer Analyten geeigneten LC-Phasen bekannt.^[7a, 7c, 22, 29, 34, 49]

Als Lösemittel können halogenierte Verbindungen, zyklische Ether, aromatische Kohlenwasserstoffe sowie DMF eingesetzt werden. Für PBLG konnten Thiele *et al.* die sinnvolle Verwendung von verschiedenen apolaren und polaren Additiven, wie Tetrachlorkohlenstoff, DMSO oder Trifluoressigsäure **12** zur Beeinflussung der Alignmenteigenschaften von LC-Phasen demonstrieren.^[50]

Das Auftreten einer c_{krit} bleibt all diesen Phasen als Nachteil gemein, denn durch diesen Mindestgrad an Orientierung sind alle Moleküle innerhalb der Phase immer orientiert. Dies hat immer eine minimale Größe der RDCs des Analyten zur Folge, die sich nur noch durch aufwendige Methoden, wie *variable angle sample spinning*, dem Rotieren der Probe in einem Winkel zur Richtung des Magnetfelds B_0 , verkleinern lässt.^[51]

Der Betrag von c_{krit} kann aus dem Lösemittelsignal des ^2H -NMR-Spektrums bestimmt werden. Es wird die Konzentration, bei einer gegebenen Temperatur, angegeben, bei der gerade noch eine quadrupolare Aufspaltung des Lösemittelsignals ohne ein isotropes Signal betrachtet wird.

Das kommerziell verfügbare Polymer PBLG ist als Mesogen in lyotropen LC-Phasen sehr gut untersucht. Die enantiomerenreinen Wiederholungseinheiten liefern ein enantiomerenreines helikales Polymer, dass ohne Magnetfeld eine cholesterische flüssigkristalline Phase ausbildet. Im starken Magnetfeld bewirkt die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität der Polymerstränge eine Entwindung der supramolekularen Helix und eine nematische Phase bleibt erhalten.

Die Chiralität der Mesogene erlaubt in Kombination mit den orientierenden Eigenschaften der Phase spektroskopische Anwendungen, die weit über die Möglichkeiten der isotropen Methoden hinausgehen. Courtieu *et al.* konnten die enantiodifferenzierende Wirkung von PBLG-basierten LC-Phasen anhand von ^2H -NMR-Spektroskopie beweisen.^[52] Das Phänomen beruht auf diastereomorphen Wechselwirkungen der Enantiomere einer chiralen Verbindung mit dem enantiomerenreinen Mesogen der LC-Phase. Diese energetisch unterschiedliche

Interaktion drückt sich in verschieden großen quadrupolaren Kopplungskonstanten für die beiden Enantiomere aus.

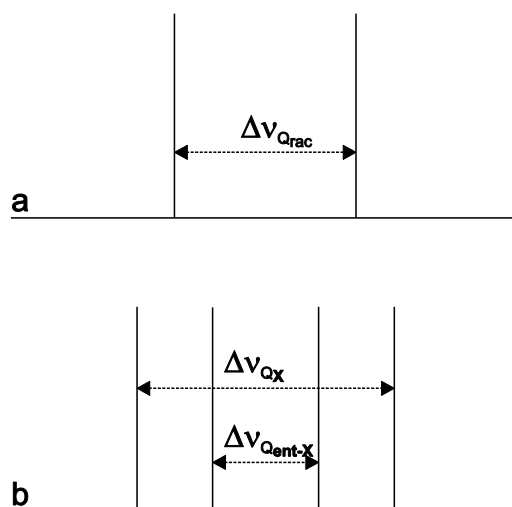


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der Quadrupolaufspaltung in einem $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines racemischen Gemisches in anisotroper Phase. a) in einem achiralen Medium b) in einem chiralen Medium. Δv_x und Δv_{ent-x} sind die Aufspaltungen der jeweiligen Enantiomere. (Abbildung der Literatur nachempfunden)^[52]

Ist die Orientierung des Analyten ausreichend groß, so kann dieser enantiodifferenzierende Effekt auch im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet werden.^[53]

Für ein Polyguanidin und verschiedene Polyacetylene konnten Reggelin *et al.* die enantiodiskriminierende Wirkung anhand von korrelierter ^1H - ^{13}C -NMR-Spektroskopie beweisen.^[7a, 7c, 29] Über den Einsatz von enantiomeren Mesogenen konnten hier verschiedene RDCs für das natürliche Enantiomer von Strychnin 2 erhalten werden.^[7a] Trotz aller genannter Beispiele ist die Verfügbarkeit enantiomerenreiner chiraler Mesogene für lyotrop-flüssigkristalline *Alignmentphasen* noch sehr beschränkt und leidet oft unter hohen Grenzkonzentrationen der synthetischen Mesogene, was wiederum in starken Kopplungen und großen Linienbreiten der Spektren des Analyten resultiert. Klare Vorteile der LC-Phasen gegenüber den SAG-Medien sind die deutlich kürzeren Präparationszeiten der Proben und die klar einfachere Rückgewinnung von Analyt und Mesogen. Darüber hinaus wurde ein enantiodiskriminierender Effekt bisher nur in zwei Gelen beschrieben.^[54] Besonders die häufig gute Verfügbarkeit beider Enantiomere synthetischer Mesogene ist für LC-Phasen von Vorteil. So wird eine Enantiodiskriminierung auch dann ermöglicht, wenn nur ein Enantiomer des Analyten überhaupt verfügbar ist.

2.1.4.2 Quervernetzte Polymergele

Neben den LC-Phasen existiert weiterhin die Klasse der anisotrop gequollenen quervernetzten Polymergele. Zusammen mit dem Umstand, dass für praktisch alle Lösemittel kompatible Gele zur Verfügung stehen, liegt ihr größter Vorteil gegenüber den LC-Phasen in der nahezu beliebigen Skalierbarkeit des induzierten Alignments. Aus diesen beiden Gründen sind SAG-Medien zur Beobachtung von RDCs deutlich weiter verbreitet als LC-Phasen. Kritisch für die Anwendung der Gele als *Alignmentmedium* sind die teilweise langsamen Relaxationsraten und damit verbunden ausgeprägte Restsignale des Gels in entsprechenden NMR-Experimenten. Darüber hinaus kann es, abhängig von der Synthesemethode, zu Resten an hochreaktiven Spezies, beispielsweise freien Radikalen, im Gel kommen. Außerdem benötigen die meisten gel-basierten Alignmentproben eine lange Präparationsdauer, um vollständig zu equilibrieren.

Das Funktionsprinzip, Gele zu quellen und unter anisotropem Stress anisotropes Verhalten zu induzieren, wurde von Gent 1969 in der Beobachtung von Doppelbrechung an gequollenem und anschließend gestreckten Polyisopren-Gelen beschrieben.^[55] Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, dass elastomere, quervernetzte Polymere die in Abbildung 2-13 gezeigten zufällig geformten Hohlräume besitzen, welche sich unter dem Einfluss eines anisotropen Stresses stauchen oder strecken lassen. Moleküle, die sich in diesen Hohlräumen befinden, nehmen durch deren Anisotropie selbst eine zeitlich gemittelte Vorzugsorientierung ein, weswegen auch von *strain induced alignment in a gel* (SAG) gesprochen wird.

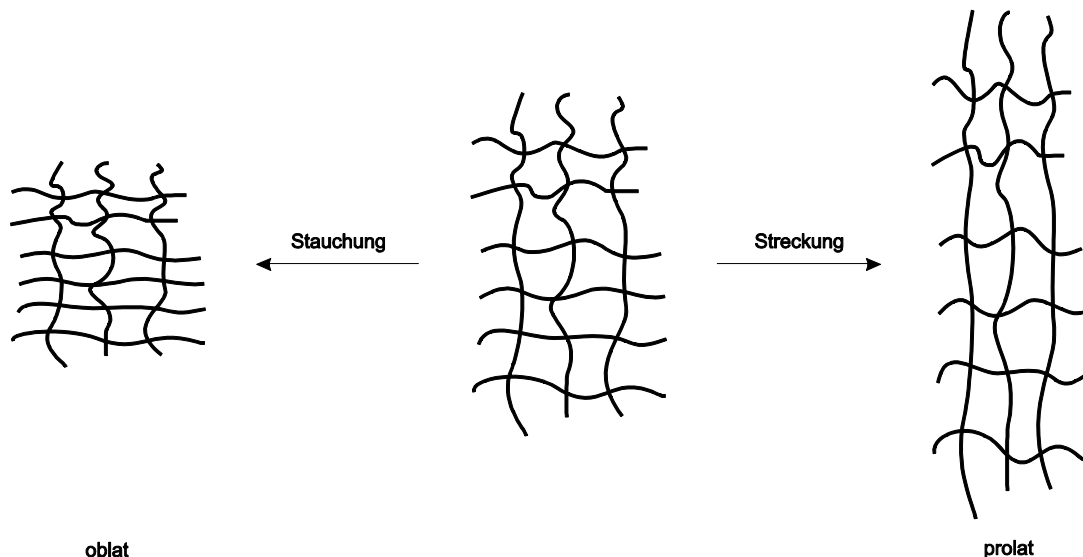


Abbildung 2-13: Folgen von mechanischem Stress auf ein gequollenes, quervernetztes Polymergel. Durch Stauchung werden die Hohlräume oblat, durch Streckung prolat.

Deloche und Samulski zeigten 1981 an quervernetztem Polyisopren und Polydimethylsiloxan, dass das Lösemittelsignal im ^2H -NMR-Spektrum dann eine Quadrupolaufspaltung zeigten, wenn der Gleichgewichtsdurchmesser des im NMR-Röhrchen gequollenen Gels größer ist als der Innendurchmesser des NMR-Röhrchens.^[56] Es müssen hier Scherkräfte in Längsrichtung des NMR-Röhrchens auftreten, die zu einer prolatischen Verformung der Hohlräume führt.

Der Betrag der quadrupolaren Aufspaltung ist für jeweils eine Gelsorte dem Verhältnis der Länge des anisotrop gequollenen Gels (L_{streck}) zur Länge des isotrop gequollenen Gels (L_0) proportional. Durch entsprechende Modifikation des Gels kann also der Alignmentgrad, den das Gel induziert nahezu frei eingestellt werden.

Ausgehend von diesen Befunden wurde eine große Menge anderer quervernetzter Polymergele in verschiedenen Lösemitteln gequollen und als *Alignmentmedien* eingesetzt, z.B. Polystyrol, Polyvinylazetat oder Polyacrylamid.^[19c, 30a, 57]

Anhand dieser Polymergele konnten die Einflüsse auf den Betrag der Quadrupolaufspaltung und somit den Grad der Anisotropie ermittelt werden. Neben dem Durchmesser des Gels, der den Quotienten aus L_{streck} und L_0 beeinflusst, spielt vor allem der Anteil an Quervernetzer eine bedeutende Rolle. Luy *et al.* zeigten dies an Polymergelen auf Polystyrolbasis, die durch Copolymerisation von Styrol und verschiedenen Anteilen an Divinylbenzol erhalten wurden.^[19d] So wurde eine Zunahme der Quadrupolaufspaltung des Lösemittelsignals bei Erhöhung des Anteils an Divinylbenzol bis zu 0.7 % beschrieben. Weiterhin wurde der Anteil an

Radikalkettenstarter Dibenzoylperoxid bei konstantem Monomerenverhältnis untersucht. Bei zunehmender Menge an Kettenstarter nahm die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels ab. Beide Sachverhalte sind in Abbildung 2-14 gegenüber gestellt.

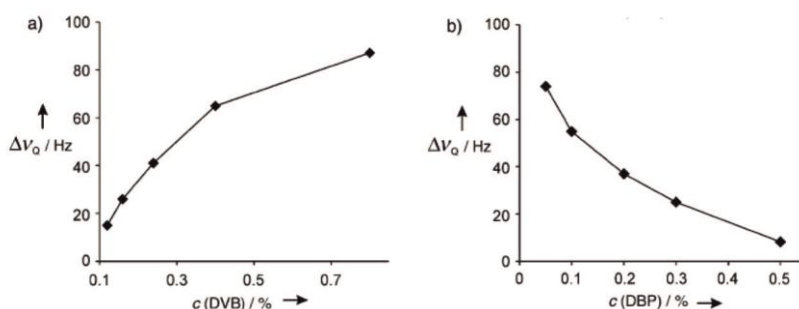


Abbildung 2-14: Beeinflussung der Quadrupolaufspaltung von CDCl_3 in Styrol-co-Divinylbenzol-Polymergelen durch a) den Anteil an Divinylbenzol und b) den Anteil an Radikalkettenstarter Dibenzoylperoxid. [Abbildung der Literatur entnommen]^[19d]

Generell ist die Herstellung von Proben, die mittels SAG orientiert werden, sehr einfach. Zunächst wird das trockene Polymergelstäbchen mit dem Analyten zusammen in ein NMR-Röhrchen eingebracht und anschließend durch Zugabe eines geeigneten Lösemittels gequollen, wobei der Analyt gleichzeitig in das Gel eindiffundiert. Sobald das Gel vollständig gequollen ist, verändert sich das ^2H -NMR-Spektrum der Probe nicht mehr und der Analyt kann NMR-spektroskopisch in der Probe untersucht werden.

Deutliche Nachteile dieser Methode liegen neben der bereits erwähnten Problematik mit dem Gelmaterial und der sehr langen Quelldauer (Tage bis Wochen) vor allem in der schwierigen Rückgewinnung des Analyten aus der Probe. Eine Wiederaufbereitung des Polymergels ist ebenfalls unüblich.

Im Vergleich zu den weit verbreiteten enantiomerenreinen, chiralen LC-Phasen sind nur wenige chirale SAG-Medien bekannt. Die Möglichkeit zur Enantiomerendifferenzierung mittels SAG beschränkt sich somit auf Gelatine, die nur mit Wasser als Lösemittel kompatibel ist und auf sogenannte *e*-Gelatine, die durch Beschuss mit Elektronen quervernetzt wird und DMSO als Lösemittel erlaubt. Darüber hinaus konnten Griesinger *et al.* kürzlich ein chirales Polyacrylamidgel erfolgreich zum enantiomerendifferenzierenden Alignment von Aminen, wie z.B. das in Abbildung 2-15 gezeigte Mefloquinhydrochlorid 13 einsetzen.^[54b, 54c]

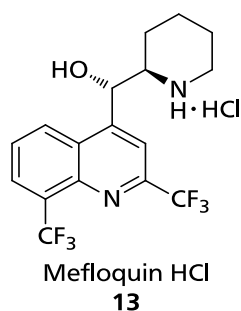


Abbildung 2-15: Mefloquinhydrochlorid **13**, als Vertreter der aminischen Analyten, die in dem chiralen Polyacrylamidgel nach Griesinger *et al.* erfolgreich enantiodifferenzierend orientiert werden können.^[54b, 54c]

Eine Weiterentwicklung des SAG-Ansatzes ist die Konstruktion und der Einsatz eines sogenannten *Streckapparats* durch Kuchel *et al.*^[58] Diese bemerkenswerte Erfindung erlaubt es an Gelen, die in der Probe isotrop gequollen sind, durch manuelles Strecken des Gels ein nahezu beliebiges Alignment zu erzeugen und dabei vollständig reversibel vorgehen zu können. In Abbildung 2-16 ist das Funktionsprinzip des Streckapparats schematisch dargestellt.

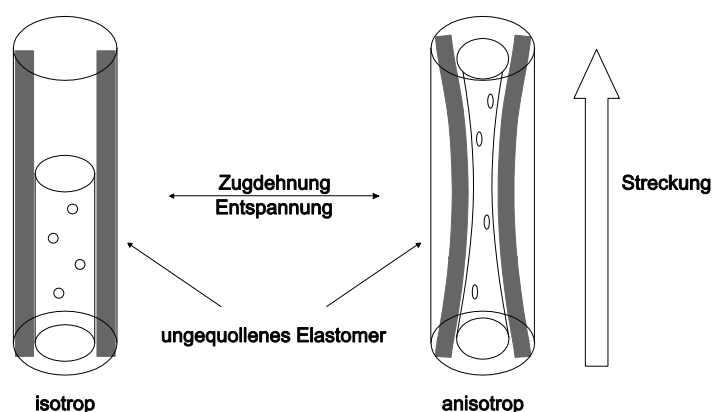


Abbildung 2-16: Funktionsprinzip des Streckapparats nach Kuchel *et al.*^[58]

2.2 Helikal chirale Polymere

Im Zusammenspiel von sterischer Abstoßung und stabilisierenden Faktoren der Wiederholungseinheiten untereinander und dem Bestreben des Polymerrückgrats, eine energetisch günstige Konformation einzunehmen, resultiert sowohl für eine Reihe synthetischer als auch für einige Biopolymere eine helikale Überstruktur.^[59] Als Kriterium zur Klassifizierung der helikal chiralen Polymere wird hier der Betrag der Helixinversionsbarriere bei Raumtemperatur des Polymerrückgrats in Lösung herangezogen.^[60]

Es lassen sich so dynamische und statische helikal chirale Polymere als zwei Gruppen voneinander abgrenzen, wobei es zu beachten gilt, dass Vertreter von dynamisch helikal chiralen Polymertypen durch geeignete Seitenkettenfunktionalitäten derart stabilisiert werden können, dass sie den statisch helikal chiralen Polymeren zugerechnet werden müssten.

2.2.1 Dynamische helikal chirale Polymere

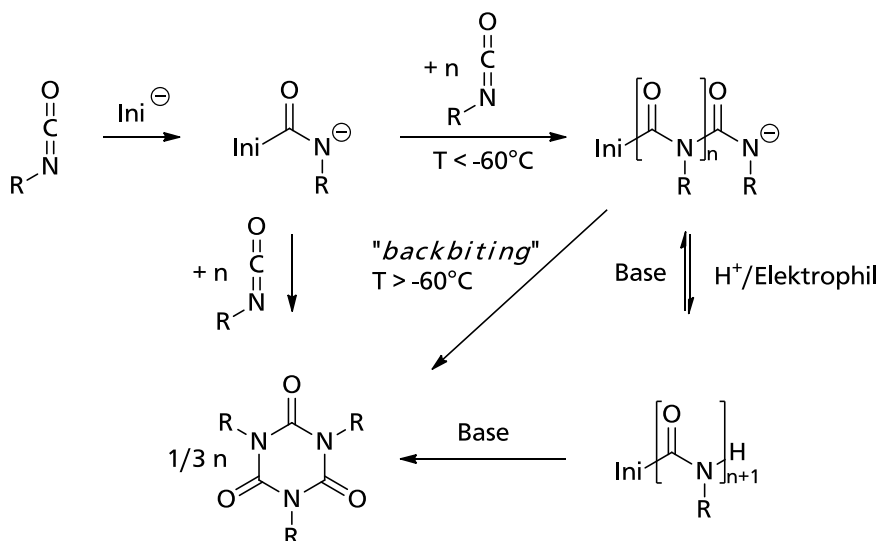
Dynamisch helikal chiral sind solche Polymere, deren Helixinversionsbarriere in Lösung so niedrig ist, dass ihre Struktur als flexibel bezeichnet werden kann. Für Polyisocyanate ist diese Inversionsbarriere auf ca. 50 kJ/mol berechnet worden.^[61] Diese Flexibilität kann es erlauben den gewünschten Drehsinn mit einfachen Mitteln zu induzieren. Häufig reicht es aus, in wenigen, kurzen Abschnitten entlang des Polymerrückgrats eine Bevorzugung der einen Gangrichtung über die andere vorliegen zu haben, um ein einheitlich konfiguriertes Polymerrückgrat zu erlangen.

Die nichtlineare Bevorzugung einer Gangrichtung kann verschiedene Ursachen haben. In einem Copolymer optisch aktiver Monomere in einer skalemischen Mischung, wird die Helix bevorzugt den Drehsinn einnehmen, die dem größeren Anteil an Enantiomer entspricht. Zur Beschreibung solcher Systeme wurde der Begriff „*majority rules*“ geprägt.^[62] Vom „*sergeant and soldiers*“-Prinzip spricht man, wenn ein Copolymer aus enantiomerenreinen chiralem Monomer und achiralem Monomer vorliegt.^[63] Dieser Begriff leitet sich davon ab, dass es möglich ist mit einem geringen Anteil an chiralem Monomer, dem „*sergeant*“, einen großen Teil an achiralem Monomer, dem „*soldier*“, einen Drehsinn vorzugeben.

Die Superposition dieser beiden Effekte ist das „*diluted majority rules*“-Konzept, in der ein Terpolymer aus einem kleinen Anteil skalemischem, optisch aktiven Monomer und einem großen Anteil an achiralem Monomer vorliegt. Auch hier ist im Wesentlichen der Überschuss des einen Enantiomers über das andere für den Drehsinn der Helix verantwortlich, die Verdünnung im achiralen Monomer ist nur wenig ausschlaggebend.^[64]

2.2.1.1 Polyisocyanate

Anfang der Sechzigerjahre des vergangenen Jahrhunderts konnten Shashoua *et al.* zum ersten Mal hochmolekulare Polyisocyanate darstellen.^[65] Im Rahmen dieser Arbeiten konnte er einen Mechanismus für die anionische Polymerisation von Isocyanatmonomeren und insbesondere für temperaturabhängige Nebenreaktionen ableiten. Der Mechanismus der Polymerisation ist so beschrieben, dass als Auftakt ein nukleophiler Angriff des anionischen Initiators auf den Isocyanat(oyl)-Kohlenstoff des ersten Monomers erfolgt. Es resultiert ein Amidanion, welches das nächste Monomer auf die gleiche Weise addiert. In der Folge findet diese Reaktion so lange statt, bis sämtliches Monomer aufgebraucht ist oder die Polymerisation durch ein Proton oder ein anderes geeignetes Elektrophil abgebrochen wird.



Schema 2-1: Anionische Polymerisation von Isocyanaten mit möglichen Polymerabbaureaktionen.

Als relevanteste Nebenreaktion ist der Abbau des Polymers unter Trimerenbildung, das sogenannte „*backbiting*“, beschrieben. Hierbei reagiert das anionische Kettenende mit dem Carboxylkohlenstoffatom der drittletzten Wiederholungseinheit im Rückgrat als

Nukleophil. Unter erneuter Ausbildung eines anionischen Kettenendes wird das thermodynamisch stabile Trimer abgespalten. Der Polymerabbau tritt verstärkt bei Temperaturen über -60°C auf. Für diese Abbaureaktion ist es irrelevant, ob während der Polymerisation erwärmt wird. Das fertige Polymer kann auch durch Basen deprotoniert werden, was die Abbaureaktion ebenfalls induziert. Auch bei Temperaturen unter -60°C kann *backbiting* dann stattfinden, wenn kein oder wenig Monomer in der Reaktionsmischung verbleibt. Neben der Steuerung der anionischen Polymerisation durch geeignete Wahl von Monomer und Initiator kann auch die Nebenreaktion durch Additive, wie Natriumtetraphenylborat, gezielt unterbunden werden.^[66]

In den Neunzigerjahren des 20. Jahrhunderts berichteten Novak *et al.* eine Methode zur koordinativen Polymerisation von Isocyanaten in Substanz bei Raumtemperatur. Sie entwickelten verschiedene Ti(IV)-Komplexe, die in der Lage sind durch Komplexierung und Übertragung eines nukleophilen Liganden auf das Isocyanat-Kohlenstoffatom die Polymerisation zu initiieren.^[67] Ein Abbau der Polymere zu Trimeren wird hierbei nicht beobachtet. Die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ist jedoch bei Ti(IV)-Spezies gering, was die Auswahl an polymerisierbaren Monomeren stark einschränkt. Bereits die Polymerisation von arylsubstituierten Isocyanaten ist nicht möglich. In diesem Fall zersetzen sich die Katalysatoren, anstatt die Polymerisation zu initiieren.^[67b] Für sowohl die anionische als auch die koordinative Polymerisationsmethode gilt, dass protische Verunreinigungen zu Kettenabbruchsreaktionen führen und deswegen unbedingt auf gereinigte Monomere und absolut inerte Reaktionsbedingungen zu achten ist.

Die helikale Struktur des Polymerrückgrats ist das Resultat aus möglichst coplanarer Anordnung des Polyamidrückgrats und des sterischen Anspruchs der Seitenketten. Ihre strukturellen und besonderen chiroptischen Eigenschaften wurden von Green *et al.* beschrieben und dazu genutzt, die eingangs beschriebenen allgemeinen Charakteristika von dynamischen, helikal chiralen Polymeren zu beschreiben. Besonders die Polymere von *n*-Butyl- und *n*-Hexylisocyanat sind wegen der einfachen Zugänglichkeit der jeweiligen Monomere eingehend studiert und dienen in der Regel als Modellpolymere von denen aus die Eigenschaften spezialisierter Vertreter dieser Polymerklasse charakterisiert und beschrieben werden.^[68]

Der mesogene Charakter von Polyalkylisocyanaten in organischen Lösemitteln wurde unter anderem anhand dieser beiden Polymere im Jahr 1979 von Aharoni *et al.* beschrieben.^[69]

2.2.2 Statische helikal chirale Polymere

Statisch helikal chirale Polymere besitzen in Lösung eine bei Raumtemperatur hohe Inversionsbarriere des Rückgrats, von über 85 kJ/mol.^[61a, 70] Sie werden durch gangselektive Polymerisation von entweder enantiomerenreinen, optisch aktiven Monomeren oder von sowohl chiralen als auch achiralen Monomeren an ebenfalls enantiomerenreinen optisch aktiven Initiatorsystemen erhalten. Die hohe Inversionsbarriere kann zwei Gründe haben. Im konzeptionell einfachsten Fall ist das Stereoelement der Monomere Teil des bei der Polymerisation gebildeten Rückgrats. Prominente Vertreter sind Polypeptide, wie z.B. PBLG.^[50] Die diastereomorphe Helix außer Acht lassend, würde eine Helixinversion von PBLG zunächst die Inversion aller chiralen Zentren jeder Wiederholungseinheit voraussetzen. Neben diesen statischen Polymeren gibt es solche, deren hohe Helixinversionsbarriere aus der sterischen Überfrachtung in den Seitenketten der Wiederholungseinheiten resultiert. Beispiele für diese Polymere finden sich unter Polyisocyaniden und Polymethacrylsäureestern.^[71] Nicht nur die sterische Überfrachtung kann eine hohe Inversionsbarriere hervorrufen. Nolte *et al.* erhielten aus der Polymerisation von Isocyanopeptiden helikale Polymere, deren Rückgrat durch ein parallel verlaufendes Wasserstoffbrückennetzwerk stabilisiert wird.^[72] Polyphenylacetylene sind ausgehend von der Stammverbindung tendenziell den dynamischen Helices zuzuordnen. Durch geschickte Einbindung von amidischen Seitenkettenfunktionen konnten Yashima *et al.* Polymere erhalten, die durch das resultierende Wasserstoffbrückennetzwerk die Helix soweit stabilisieren, dass sie bezogen auf die Inversionsbarriere im Übergangsbereich zwischen dynamisch und statisch anzusiedeln ist.^[61a] Als Beispiele sind in Abbildung 2-17 zwei Monomere **14** und **15** für die jeweiligen Polymere abgebildet.

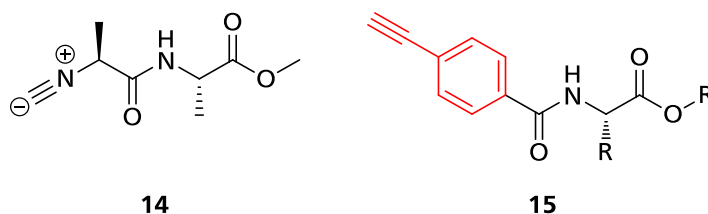


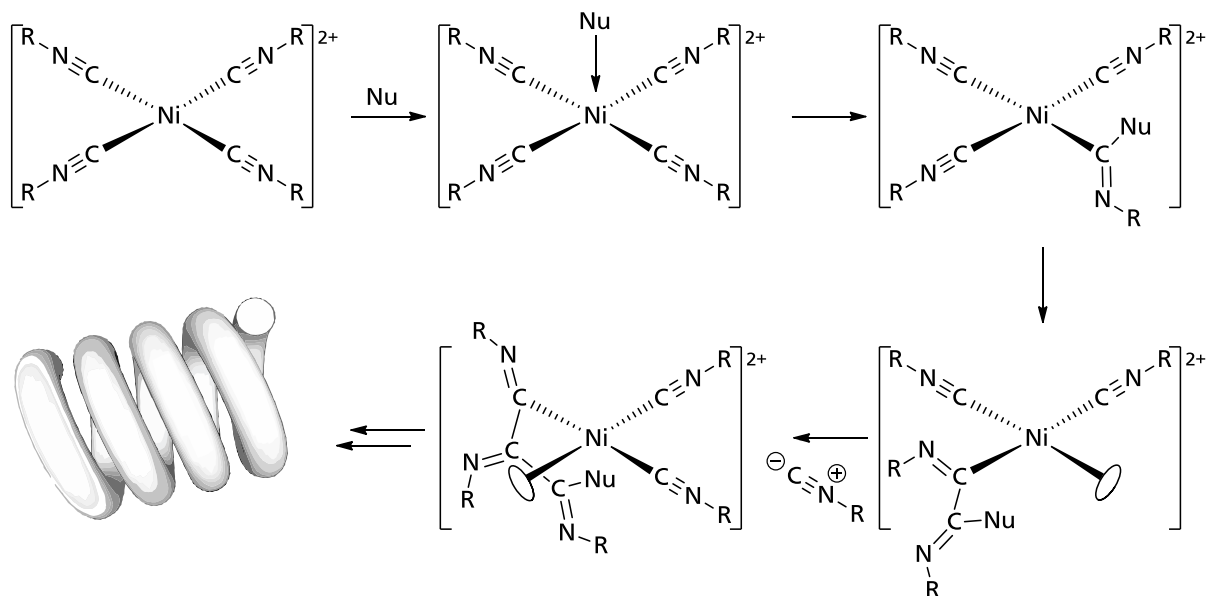
Abbildung 2-17: Isocyanodipeptid **14** nach Nolte und *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-amino säureester **15** nach Yashima, zwei Monomere, die erfolgreich zu statischen Helices polymerisiert wurden.^[41b, 72] In rot ist Phenylacetylen **16**, die Stammverbindung der Monomere vom Typ **15** nach Yashima dargestellt.

2.2.2.1 Polyisocyanide

Zu Beginn der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts beschrieben Ugi *et al.* mit der Dehydratisierung von Formamiden durch Phosphoroxychlorid einen präparativ einfachen Zugang zu großen Mengen an Isocyaniden.^[73]

Diese Verfügbarkeit machte eine breite Anwendung von Isocyaniden in der organischen Synthese möglich. Im Bereich der kleinen organischen Moleküle sei an dieser Stelle wegen ihrer Prominenz auf die Multikomponentenreaktionen verwiesen, die häufig Isocyanide als eine Komponente nutzen.^[74]

Ende der 1960er Jahren beschrieben zunächst Millich *et al.* und darauf folgend Nolte *et al.* katalytische Systeme zur Polymerisation von Isocyaniden.^[75] Der Ansatz von Nolte *et al.*, Ni²⁺-Verbindungen als Katalysatoren einzusetzen, ist dem katalytischen System aus starken Säuren und einer Radikalquelle von Millich *et al.* hinsichtlich der Toleranz funktioneller Gruppen im Isocyanidmonomer überlegen. Nolte *et al.* konnten für die Ni²⁺-vermittelte Polymerisation von Isocyaniden einen plausiblen Mechanismus postulieren und 2007 durch Röntgenbeugungsexperimente belegen.^[75b, 76] Wie in Schema 2-2 dargestellt, ist das Ni²⁺-Ion quadratisch-planar von vier Isocyaniden koordiniert. Ein Nukleophil, häufig ein Amin oder Alkohol, wird über der Ebene aus Isocyanoliganden vom Nickel koordiniert und greift einen ersten Isocyanoliganden am Kohlenstoffatom an. Das neu entstandene Nukleophil greift jetzt den nächsten Nachbarliganden ebenfalls am Kohlenstoffatom an und die Vakanz der ersten Koordinationsstelle wird durch ein freies Isocyanid besetzt. Die weitere Folge von α -Insertionen liefert das Polymer. Die reihum verlaufende Polymerisation wird deshalb auch „merry-go-round“ genannt.



Schema 2-2: Stilisierter Verlauf des *merry-go-round* Mechanismus nach Nolte *et al.*^[75b] Die durch Ellipsen angedeuteten Vakanzen werden im Verlauf der Polymerisation durch neue Monomermoleküle besetzt.

Weil jedes Kohlenstoffatom des Polymerrückgrats einen Substituenten trägt, ist das Polymer bei ausreichend großem sterischen Anspruch der Substituenten dazu gezwungen eine helikale Konformation einzunehmen.^[77]

Unter der Annahme, dass helikale Polyisocyanide eine 4₁-Helix ausbilden, also die fünfte Wiederholungseinheit deckungsgleich mit der ersten entlang des Rückgrats zu liegen kommt, schlossen Nolte *et al.*, dass ein Umlauf des „*merry-go-round*“-Mechanismus einer Helixwindung des Polymers entspricht.^[75b]

Novak *et al.* erweiterten diese mechanistische Untersuchung dahingehend, dass sie die Aktivität der Ni²⁺-Spezies EPR-spektroskopisch nachweisen konnten.^[78] Unter streng inerten Reaktionsbedingungen lässt sich Ni²⁺ zu Ni¹⁺ reduzieren, wobei bei einem Überschuss von Isocyanid die Monomere zu Isocyanaten oxidiert werden.^[79] Diese Ni¹⁺-Spezies polymerisiert die koordinierten Isocyanidmonomere zwar auch, jedoch ausgeprägt langsamer als Ni²⁺. Der Ni¹⁺ Komplex ist ebenfalls vierfach koordiniert und bleibt auch nach erfolgter Reduktion chiral. Dadurch sind die optischen Eigenschaften des Polymers nur dann beeinflusst, wenn sie von der Kettenlänge abhängen. Aus den Arbeiten von Novak *et al.* leitet sich ab, dass streng inerte Reaktionsbedingungen nicht immer zu hohen Molekulargewichten der Polyisocyanide führen.

2.3 Quervernetzte Polymergele

Gele zeichnen sich dadurch aus, dass das Netzwerk alle Atompositionen innerhalb des Systems miteinander verbindet. Sie sind Systeme in denen ein Netzwerk aus physikalischen oder chemischen ordnungsunabhängigen Bindungen zwischen Punkten vorliegt.^[35, 45]

Als *Alignmentmedien* werden, wie in Kapitel 2.1.4.2 beschrieben, solche Polymergele eingesetzt, die sich in geeigneten Lösemitteln quellen lassen.^[19c, 30a, 57] Grundlegende Nachteile der *Alignmentmedien* auf Polymergelbasis sind die unzureichende Verfügbarkeit enantiomerenreiner chiraler Systeme, lange Wartezeiten bei der Probenpräparation und die problematische Rückgewinnung des untersuchten Analyten. Um an einer SAG-Probe störungsfrei RDCs messen zu können, muss das Polymernetzwerk bei der Probenpräparation entweder unbeschädigt erhalten bleiben oder durch einen geeigneten Mechanismus nach einer Beschädigung wieder aufgebaut werden können. Ein selbstheilendes Polymernetzwerk lässt sich erhalten, wenn die quervernetzenden Bindungen reversibel sind.^[80] Diese reversible Quervernetzung kann auch gezielt zur Öffnung des Netzwerks und so zur vereinfachten Rückgewinnung des Analyten dienen. Eine der bekanntesten vollständig umkehrbaren Reaktionen, in deren Verlauf kovalente Bindungen gebildet werden ist die Diels-Alder Reaktion (DA-Reaktion).

Im Folgenden werden speziell solche Gele vorgestellt, deren Netzwerk durch die thermoreversible DA-Reaktion aus kovalenten Bindungen gebildet wird.

2.3.1 Polymergele aus Diels-Alder Reaktionen

1969 beanspruchte Craven in einem Patent den Nutzen von DA-Reaktionen in der Quervernetzung linearer Polymere zu Gelnetzwerken.^[81] Entsprechend der Patentschrift sollen lineare, thermoplastische Polymere, wie Polyurethane oder -ester, die mit Furfurylresten seitenfunktionalisiert sind, durch DA-Reaktion mit Bis- oder Trismaleimiden zu Polymernetzwerken umgesetzt werden, die prinzipiell duroplastische Eigenschaften besitzen. Durch die Thermoreversibilität der DA-Reaktion soll eine thermoplastische Verformbarkeit dieses Netzwerks erhalten bleiben. Während die Erzeugung von Polymeren und Gelen basierend auf Dien- und Dienophilmonomeren seit dieser Zeit beständig weiter erforscht wurde, konnte die Quervernetzung linearer Polymere mittels DA-Reaktion erst ab Ende der 1990er Jahre Erfolge liefern.^[82]

Anfang 1999 berichteten Koßmehl und Hollwedel den Nutzen von DA-Reaktionen in der Quervernetzung linearer Polymere zu Gelnetzwerken.^[83] Ihr Ansatz zielte jedoch auf Verbesserungen bei der Herstellung polymerer Werkstoffe ab und lieferte auf Grund einer Rearomatisierung im Verlauf der Quervernetzung nur irreversibel kovalent verbundenes Material. Im gleichen Jahr beschrieben Schiraldi *et al.* die Bildung eines theoretisch thermoreversiblen DA-Gels.

Das Gel sollte durch Reaktion von in Abbildung 2-18 gezeigtem 2,6-Anthracendicarboxylat-funktionalisiertem Polyethylenterephthalat *poly-17-co-18* mit *N,N'*-(1,6-Hexandiyl)bismaleimid **19** erhalten werden.^[84]

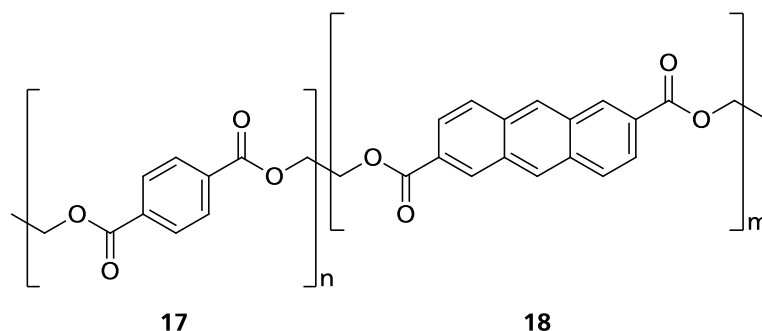
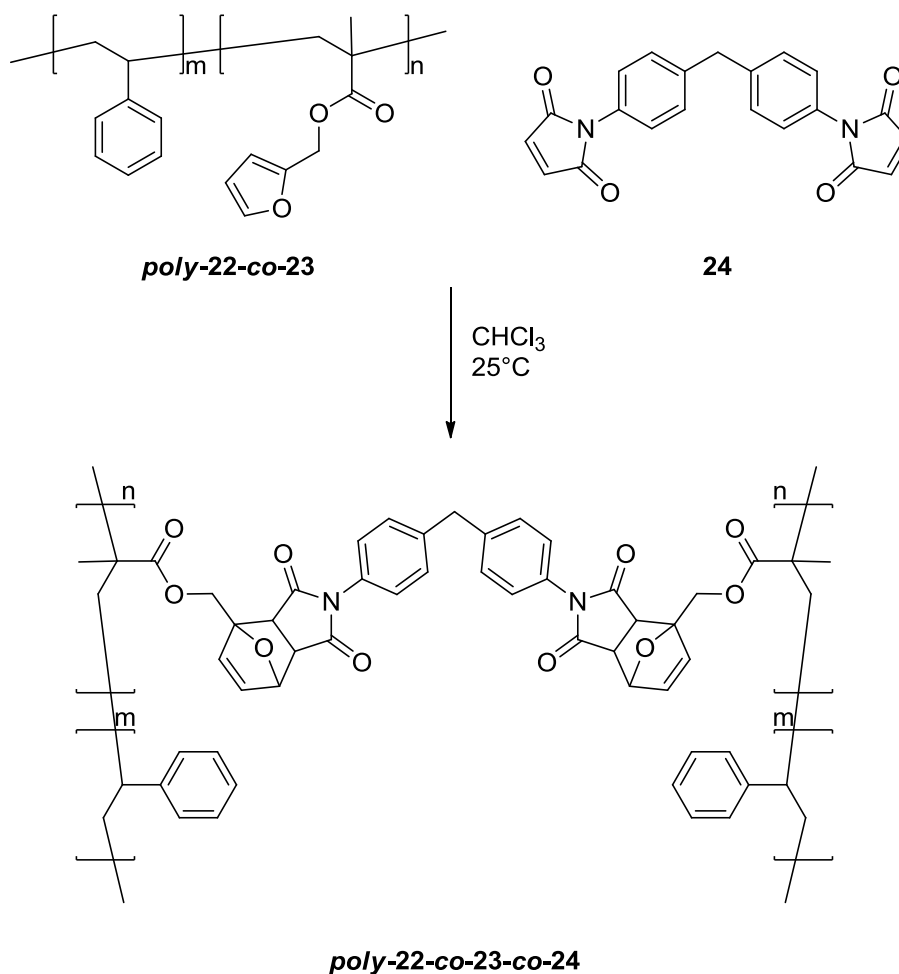


Abbildung 2-18: Polyethylenterephthalat mit 2,6-Anthracendicarboxylateinheiten **poly-17-co-18**.

Die thermische Behandlung des Rohprodukts aus linearem Copolymer *poly-17-co-18* und Bismaleimid **19** bei 125°C lieferte nach 90 Minuten ein in Trifluoressigsäure **12** unlösliches Polymergel. Die Thermoreversibilität der DA-Reaktion konnte nur modellhaft anhand niedermolekularerer 2,6-Anthracendicarboxylate **20** und *N*-Phenylmaleimid **21** gezeigt werden. Tatsächlich war eine Rückreaktion an löslichen

Portionen von quervernetztem linearen Copolymer **poly-17-co-18-co-19** per NMR nicht nachweisbar.

Goiti *et al.* untersuchten in mehreren Publikationen von 2001 an die Eigenschaften von Styrol-Furfurylmethacrylat-Copolymeren **poly-22-co-23**.^[85] Nachdem sie zunächst lineare Copolymere erhalten hatten, quervernetzten sie diese, wie in Schema 2-3 dargestellt, mit Di-(*p*-maleimido)-phenylmethan **24**.^[86]



Schema 2-3: Styrol-Furfurylmethacrylat-Copolymer **poly-22-co-23**, das mit Di-(*p*-Maleimido)-phenylmethan **24** zum DA-Gel **poly-22-co-23-co-24** quervernetzt wird.^[86]

Im Verlauf ihrer Untersuchungen beschrieben sie, neben dem Einfluss der Zusammensetzung des linearen Polymers auf dessen physikalische Eigenschaften, vor allem die Kinetiken der DA-Reaktion und der retro DA-Reaktion (rDA-Reaktion) anhand der erhaltenen Polymere.^[87] Bemerkenswert sind dabei die thermische Stabilität der Gele bis mindestens 64°C und die ab spätestens 77°C eintretende rDA-Reaktion. Außerdem konnten Goiti *et al.* die Geschwindigkeit der Quervernetzung bei RT in Abhängigkeit des Anteils von Dien im Copolymer und des Verhältnis von Dien zu

Dienophil bestimmen. Die Gesamtheit ihrer Daten erlauben die Schlussfolgerung, dass mit zunehmendem Anteil an Furaneinheiten im Copolymer und mit zunehmendem Verhältnis von Dienophil zu Dien die Gelierungsgeschwindigkeit zunimmt.^[87]

Tabelle 2-1: Zusammenstellung der Ergebnisse von Goiti *et al.* zur Bestimmung des Gelpunkts bei der DA-Reaktion zwischen **poly-22-co-23** in Abhängigkeit des Anteils von 23.

Molenbruch 23	Zeit bis Gelpunkt[h]
0.0126	100
0.0856	45
0.1354	21

Der Gelpunkt wurde durch Einleiten von N₂ in eine Lösung von 22-co-23 und 24 in Chloroform ermittelt. Er wurde als der Zeitpunkt bestimmt, zu dem durch Zunahme der Viskosität ein signifikanter Anstieg der Dauer zum Austritt der Gasblasen aus der Lösung festgestellt wurde.

2002 konnten Gandini *et al.* ein in Abbildung 2-19 gezeigtes Copolymer aus Hexylacrylat 25 und Furfurylmethacrylat 23 mit dem eigens dargestellten α,ω -Bismaleimidooligoether 26 zu einem elastomeren Gel quervernetzen.^[88]

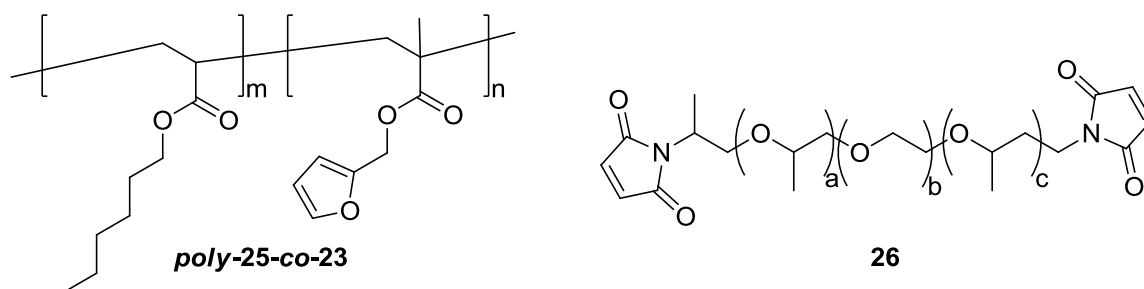


Abbildung 2-19: Hexylacrylat-co-Furfurylmethacrylat **poly-25-co-23** und α,ω -Bismaleimidooligoether 26 als Bausteine für ein elastomeres DA-Gel.

Das Material wurde so entworfen, dass der Quervernetzungsgrad dem eines vulkanisierten Elastomers entspricht. Durch die Flexibilität des Quervernetzers konnte ein Produkt erhalten werden, dessen Glasstemperatur T_g lediglich 10-15°C über der, der linearen Ausgangspolymere liegt. Auch die thermische Reversibilität der DA-Reaktion und somit der Quervernetzung konnte an diesem Gel gezeigt werden. Zur vollständigen Rückreaktion war es notwendig das Dienophil 26 durch einen großen Überschuss von 2-Methylfuran 27 abzufangen. Die Autoren erhielten so aus dem zuvor beschriebenen Gel bei 80°C in 12h ein vollständig lösliches Polymer zurück.

3 Zielsetzung

Aus den für geeignete *Alignmentmedien* geforderten Kriterien leiten sich folgende Fragestellungen und Zielsetzungen für die vorliegende Arbeit ab.

Zunächst ist zu untersuchen, ob dynamische helikal-chirale Polyisocyanate mit verschiedenen Persistenzlängen als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen Phasen zur Enantiodiskriminierung kleiner organischer Moleküle durch Messung anisotroper NMR-Parameter geeignet sind. Hierzu sollen die literaturbekannten Monomere *R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat (DMHIC) **28** und 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methylenisocyanat **29** polymerisiert werden.^[89]

Insbesondere das sehr leicht zugängliche DMHIC **28** soll dabei unter verschiedenen Bedingungen anionisch in Lösung bei tiefen Temperaturen polymerisiert werden. Es soll hierdurch eine Abhängigkeit des orientierenden Verhaltens und insbesondere einer enantiodiskriminierenden Wirkung von Polymerisationsgrad und Polydispersität untersucht werden.

2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methylenisocyanat **29** kommt vor allem wegen der sehr großen Persistenzlänge des entsprechenden Polymers als Mesogen in Betracht. Das Augenmerk soll hier auf der Vereinfachung der Monomersynthese liegen, wobei die anschließende Polymerisation unter anionischen Bedingungen derart zu gestalten ist, dass der Polymerisationsgrad so groß ist, dass die Kettenlänge der erhaltenen Polymere deutlich über der Persistenzlänge liegt.

Ziel dieser Bestrebungen ist es, ein synthetisches Polymer mit einer möglichst niedrigen kritischen Konzentration als Mesogen in einem lyotropen Flüssigkristall in organischen Lösemitteln zu erhalten. Wiederum soll das enantiomerenreine Polymer als Mesogen Enantiodiskriminierung an orientierten optisch aktiven Analyten erlauben.

Als Vertreter der statischen helikal chiralen Polymere soll das von Yashima *et al.* mit einer äußerst bemerkenswerten Persistenzlänge von 220nm in Lösung beschriebene

Poly-*N*-4-Isocyanobenzoylalanindecylester **poly-30** als Mesogen eingesetzt werden.^[41a] **poly-30** wurde prinzipiell bereits durch Berger *et al.* als Mesogen in flüssigkristallinen *Alignmentphasen* eingesetzt.^[49a] Der Schwerpunkt dieses Ansatzes liegt deswegen auf der Minimierung der unteren kritischen Konzentration an Mesogen in einer vollständig anisotropen flüssigkristallinen Phase. Das Polymer ist wegen der beschriebenen Eigenschaften ein besonders vielversprechender Kandidat. Zum einen ist die Synthese besonders einfach zu bewerkstelligen, zum anderen kann das erhaltene Polymer durch thermische Behandlung in seinen chiroptischen Eigenschaften weiter optimiert werden. Schlussendlich bietet das Monomer nach Yashima *et al.* die Möglichkeit durch geeignete Wahl der Polymerisationsbedingungen kontrolliert entweder rechtsgängige oder linksgängige Helices aufzubauen, ohne die Absolutkonfiguration des Aminosäurebausteins zu invertieren.^[90]

Für bestimmte Polyphenylacetylene ist bekannt, dass sie in Abhängigkeit der Temperatur die induzierte Orientierung vollkommen verändern.^[7a, 7c] Es leitet sich die Fragestellung ab, ob diese Charakteristika auf die Polyisocyanide übertragbar sind, deswegen sollen zwei abgeleitete Varianten des Monomers nach Yashima *et al.* synthetisiert, polymerisiert und auf die Eignung als Mesogen in LC-*Alignmentphasen* hin untersucht werden.

Auf Grund der mangelhaften Verfügbarkeit an enantiomerenreinen Polymergelen, insbesondere solcher, die mit organischen Lösemitteln kompatibel sind, gilt es einen Weg zu finden, das Polyisocyanid **poly-30** zu einem chiralen Polymergel zu verknüpfen. Durch den Einsatz von Diels-Alder-Reaktionen zur Quervernetzung sollte es möglich sein, das Polymergel mittels thermischer Heilung im Probenröhrchen nach dem Einfüllen zu Homogenisieren. Außerdem kann der Analyt auf diese Weise leicht zurückgewonnen werden. Die bekannte thermische Stabilität des Polyisocyanids **poly-30** macht es zu einem geeigneten Kandidaten, um ein thermoreversibles Polymergel anhand von DA-Quervernetzungsreaktionen zu erzeugen.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse zur Synthese neuer *Alignmentmedien* auf der Basis von helikal chiralen Polyisocyanaten und Polyisocyaniden dargestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einsatz der erhaltenen Polymere als orientierende Medien in der NMR-Spektroskopie sind im zweiten Teil des Kapitels zusammengestellt.

4.1 Synthese von Polyisocyanaten

Um Erkenntnisse der Abhängigkeit der unteren kritischen Konzentration eines polymeren Mesogens in lyotrop-flüssigkristallinen Phasen von der Persistenzlänge des Polymers in Lösung zu erhalten, wurden die in Abbildung 4-1 gezeigten, literaturbekannten Monomere *S*-2,2-Dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan **29** und *R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat (*R*-DMHIC) **28** ausgewählt, die als Basis für enantiomerenreine Polyisocyanate dienen sollten.^[89a, 91]

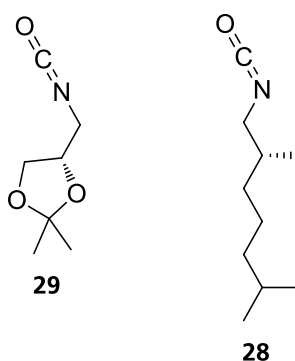


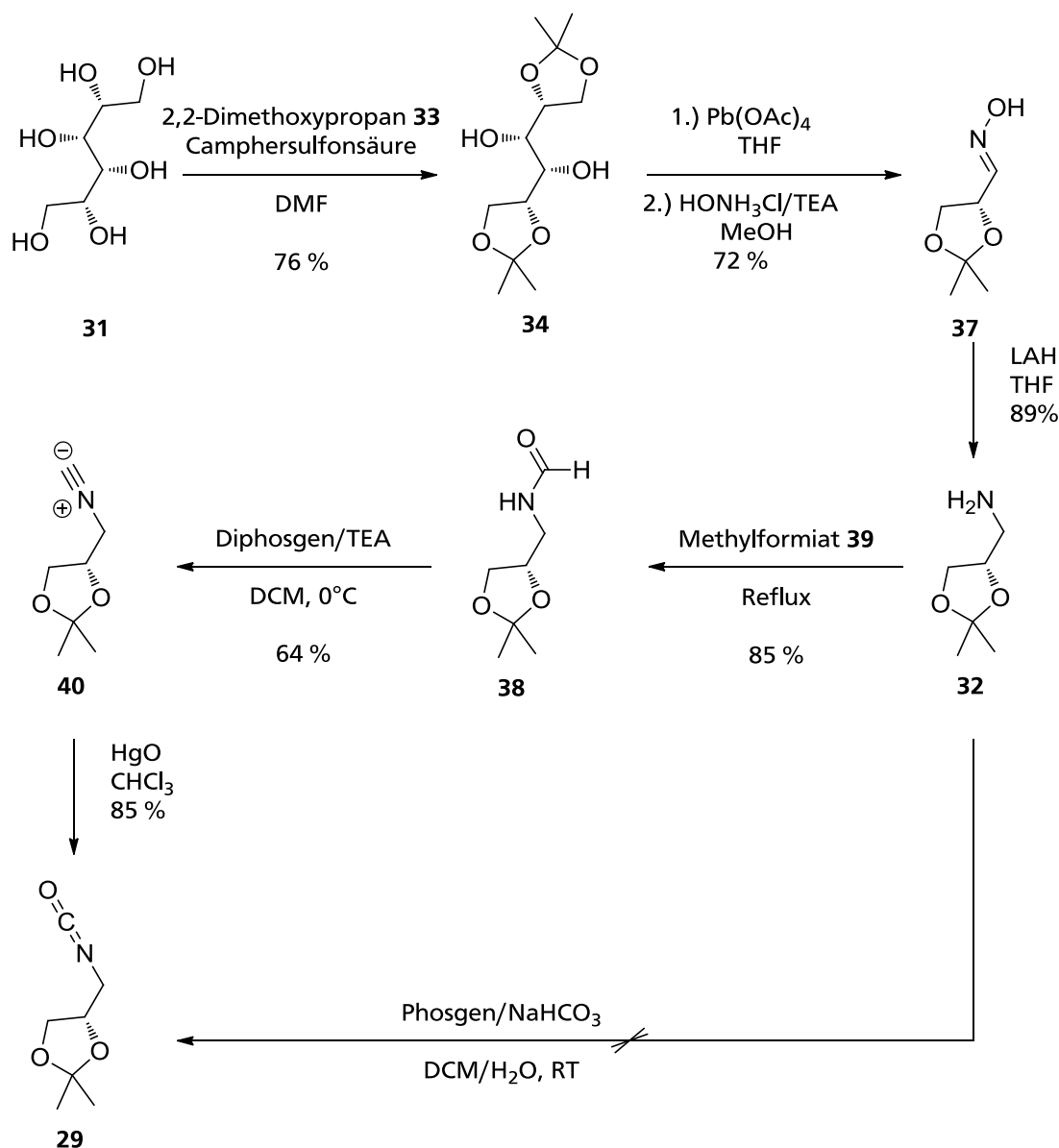
Abbildung 4-1: *S*-2,2-Dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan **29** und *R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat **28**, zwei literaturbekannte Monoisocyanate, die sich zu mesogenen Polyisocyanaten umsetzen lassen.

Die Polymere der beiden Isocyanate **29** und **28** unterscheiden sich in der beschriebenen Persistenzlänge in Lösung so deutlich, dass Aussagen über den Einfluss der flüssigkristallinen Eigenschaften auf die orientierenden Eigenschaften eines Polymers möglich sein sollen.^[89a, 92] *R*-DMHIC **28** war aus vorherigen Arbeiten im Arbeitskreis

vorhanden, Isocyanat **29** wurde, wie im Folgenden beschrieben, im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert.^[93]

4.1.1 Synthese von *S*-2,2-Dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan **29**

Das Monomer **29** kann, wie in der Literatur beschrieben, linear in sechs Stufen ausgehend von D-Mannitol **31** synthetisiert werden.^[89a] Die Synthese ist in Schema 4-1 grafisch dargestellt.



Schema 4-1: Synthese von Isocyanatmonomer **29**, beginnend bei käuflichem D-Mannit. Die Synthese entspricht in wesentlichen Schritten, der von Green *et al.* publizierten, der Weg zu Amin **32** ist nach Danielmeyer *et al.* angepasst.^[89a, 94]

Als Auftakt wird Mannit **31** durch eine klassische Umacetalisierung mit Dimethoxypropan **33** in das doppelte Acetonid **34** überführt. Nach wässriger

Aufarbeitung wird **34** in 76 % Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten. Um die von Green *et al.* durchgeführte nukleophile Substitution mit reinem Ammoniak bei 17.2 bar im dritten Schritt der Synthese zu umgehen, wurde in der vorliegenden Arbeit eine alternative Strategie zur Herstellung von Amin **32** gewählt.^[89a, 95]

Da der α -chirale *R*-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyd **35** konfigurationslabil ist, wird er ohne Aufarbeitung nach der Glycolspaltung von Diaceton-D-Mannit **34** durch Abfangen mit Hydroxylammoniumchlorid **36** in das Oxim **37** als lagerfähige, konfigurationsstabile Zwischenstufe überführt. Oxim **37** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung als ölige E/Z-Mischung in 72 % Ausbeute erhalten.

Das Oxim **37** wird reduktiv zur aminischen Vorstufe **32** umgesetzt. Die Ausbeute beträgt auf dieser Stufe 89 %. Zur Aufarbeitung ist es besonders sinnvoll, nach der Vernichtung des überschüssigen Lithiumalanats für mindestens 90 Minuten zum Rückfluss zu erhitzen. Auf diese Weise verklumpt der entstehende Feststoff und lässt sich leichter filtrieren. Die vorgesehene Verkürzung der Syntheseroute durch direkte Phosgenierung des Amins **32** zum Isocyanat **29** schlug in allen Versuchen fehl. So war es weder unter Schotten-Baumann-Bedingungen, noch unter wasserfreien Bedingungen möglich, Produkt zu isolieren.^[93a, 96] Vielmehr fand eine Nebenreaktion unter Zersetzung des Amins **32** zu nicht weiter charakterisierten Substanzen statt. Wegen dieses Scheiterns wurde die von Green *et al.* beschriebene Variante der Synthese weiter beschritten.^[89a] Es wurde also zunächst das Formamid **38** durch die Reaktion von **32** mit Methylformiat **39** in der Siedehitze in 85 % Ausbeute hergestellt. Die Umsetzung erfolgt dabei vollständig, alle niedrig siedenden Bestandteile der Reaktionsmischung lassen sich am Rotationsverdampfer entfernen und das Rohprodukt zügig in einer Kugelrohrdestille reinigen. Das Formamid **38** lässt sich unter Verwendung von Diphosgen in 64 % Ausbeute zum Isocyanid **40** dehydratisieren. Das Monomer **29** wird abschließend chemoselektiv durch Oxidation mit gelbem Quecksilberoxid erhalten.

Das Isocyanat **29** wurde, der vorgestellten Sequenz folgend, in einer Gesamtausbeute von 22 % über die gezeigten sechs Stufen erhalten.

Die spektroskopischen Daten des Monomers **29** entsprechen der Literatur.^[89a] Der Drehwert wurde zwar routinemäßig bei 20°C und nicht wie in der Literatur bei 25°C gemessen, lag allerdings mit $[\alpha]_{546}^{20} = -38.1$ (CH₂Cl₂) im Bereich des mit $[\alpha]_{546}^{25} = -21.1$

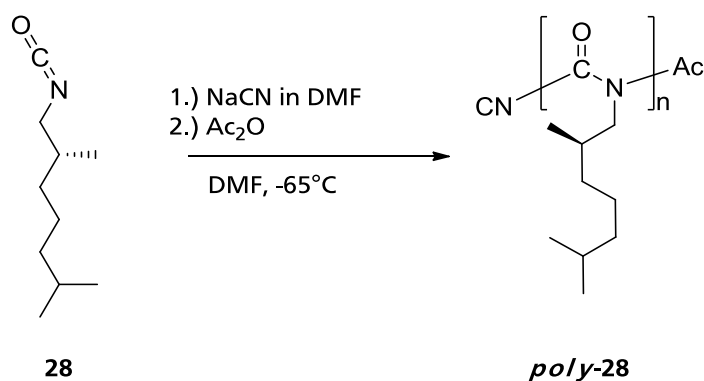
(Ether) angegebenen Literaturwerts. Die von der Literatur abweichenden Messbedingungen wurden gewählt, da unter diesen Bedingungen sowohl das Monomer **29** als auch das Polymer *poly-29* untersucht werden können. Green *et al.* mussten für die Messung an *poly-29* das Lösemittel wechseln und griffen hierfür auf Chloroform zurück.^[89a]

4.1.2 Polymerisation von Isocyanaten

Von den, in Kapitel 2.2.1.1 geschilderten, Polymerisationsmethoden für Isocyanate ist die koordinative Polymerisation wegen der eingeschränkten Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen nicht universell anwendbar. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit nur die anionische Polymerisation bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

4.1.2.1 Anionische Polymerisation von *R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat **28** in DMF

Die zuerst untersuchte Methode der Polymerisation von *R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat **28** sah die Verwendung des literaturbekannten Systems von NaCN in DMF als Initiator vor.^[65b]



Schema 4-2: Polymerisation von *R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat **28** in DMF, mit Natriumcyanid in DMF als Initiator und Acetanhydrid als Abbruchreagenz.

Die Polymerisation von Alkylisocyanaten in diesem System aus Initiator und Lösemittel ist in der Literatur derart beschrieben, dass sie sehr schnell abläuft, nicht echt lebend und nur wenig kontrolliert ist.^[96-97] Das Verhältnis von Monomer zu Initiator wurde jeweils auf 80:1 eingestellt und die Polymerisation bei -65°C durchgeführt. Diese Temperatur liegt ein wenig unter den -58°C, die durch Shashoua 1960 gewählt wurden, und signifikant unter -20°C, dem Punkt der zur Unterdrückung des *back-biting* unterschritten sein muss.^[65b] Der Initiator NaCN war als 0.18 m Lösung in DMF vorbereitet. Wie aus anderen Arbeiten im Arbeitskreis Reggelin bekannt, wurde als Polymerisationsdauer ab der Zugabe des Initiators, bis zum Abbruch der Reaktion mit Acetanhydrid **41** lediglich 11 Minuten gewählt. Nach dieser Zeit ist der größte Teil an Polymer bereits aus der Reaktionslösung ausgefallen und eine Verlängerung der Reaktionsdauer begünstigt nur noch die Abbaureaktion zum Trimeren. Acetanhydrid **41** als Abbruchreagenz fungiert wie Acetylchlorid **42** und stellt eine Möglichkeit dar,

anstelle eines Protons eine Acetylgruppe als Terminus des Polymers zu erhalten.^[98] Diese Form der Endgruppe kann ein Polyisocyanat wesentlich stabiler gegenüber dem basischen Abbau zu Trimeren machen. Aus den erwähnten vorherigen Arbeiten im Arbeitskreis Reggelin ist bekannt, dass nach Zugabe des Abbruchreagenzes die Polymerisationsmischung bei RT mindestens 12h gerührt wird, um den Reaktionsabbruch vollständig zu gewährleisten. Erst nach Ablauf dieser Zeit wurde MeOH zugegeben. Die überstehende Lösung konnte aus der gebildeten Suspension dekantiert werden und das zurückbleibende Polymer durch einmaliges Auflösen in THF/DCM (3:1) und Fällen aus dem zehnfachen Volumen Methanol gereinigt werden. Zur Charakterisierung der Polymere wurden GPC-Messungen mit Polystyrol verschiedener Molmassen als Standards durchgeführt, wobei verdeutlicht werden muss, dass die GPC auf der Molmassenbestimmung in Abhängigkeit des hydrodynamischen Volumens beruht. Da Polystyrol in Lösung eine Knäuelform einnimmt während Polyisocyanate stäbchenförmig sind, muss davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Werte der Molmassen für die Polyisocyanate über den realen Werten liegen.^[92]

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der Ergebnisse zur anionischen Polymerisation von Monomer **28** in DMF mit NaCN als Initiator.

Exp.#	Ausbeute	Mw	Mp	PDI	MC/TR
	[%]	[10 ⁶ g/mol]*	[10 ⁶ g/mol]*		
JMS-086	74.9	0.6	0.2	8.4	1:1.86
JMS-087	83.8	0.4	0.2	6.9	1:2.21

Das Verhältnis M/I wurde in beiden Versuchen auf 80 eingestellt, die Temperatur auf -65°C; als Initiator diente eine Lösung von NaCN in DMF mit einer Konzentration von 0.18 M; Die Polymerisationsdauer betrug 11 Minuten; das Verhältnis von Methylcarbamate zu Trimer (Mc/Tr) wurde nach wässriger Aufarbeitung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. *Das angegebene Molekulargewicht entspricht dem Polystyrolstandard mit einem, dem vermessenen Polymer entsprechenden hydrodynamischen Volumen.

Wie zu erwarten liefert die Methode Polymere in hoher Ausbeute und großen Molekulargewichten. Die Molekulargewichtsverteilungen sind mit 6.9 und 8.4 allerdings sehr breit. Des Weiteren fällt der hohe Anteil an Trimer (Tr) in der löslichen Fraktion nach der Fällung des Polymers auf. Der Vakuumrückstand der löslichen Fraktion wurde zur Abtrennung des DMF wässrig aufgearbeitet. Es ist nicht vollständig ausgeschlossen, dass diese Aufarbeitung das Verhältnis von Methylcarbamate (Mc) zu

Trimeren beeinflusst. Dennoch ist die Vermutung legitim, dass die höheren Temperaturen die Tendenz zum *backbiting* der aktiven, polymerisierenden Ketten verstärken und deswegen das Verhältnis der beiden Nebenprodukte realistisch wieder gegeben wird. Der Drehwert einer Probe von JMS-087 in CHCl_3 lag mit $[\alpha]_D^{20} = -461.81$ ($c = 0.7$) im Bereich des mit $[\alpha]_D^{20} = -500$ ($c = 0.5$) publizierten Werts.^[63] Erst im Vergleich mit dem Drehwert des Monomers **28** ist dieser Betrag bemerkenswert. Eine Probe des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten DMHIC **28** zeigte in CHCl_3 einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = 1.57$ ($c = 1.5$). Der Literaturwert wurde zu $[\alpha]_D^{25} = 2.26$ ($c = 5$ in CHCl_3) bestimmt.^[99] In vorhergehenden Arbeiten im Arbeitskreis Reggelin wurde ein vergleichbarer Wert von $[\alpha]_D^{25} = 2.44$ ($c = 10.4$ in CHCl_3) gemessen.^[93a] Der Unterschied des bestimmten vom publizierten Drehwerts von **28** lässt sich nicht ausreichend erklären. Der Vergleich der Drehwerte von *poly-28* zeigt jedoch, dass die gewünschten Eigenschaften im Polymer erzielt werden konnten. Der helikale Charakter von JMS-087 lässt sich am besten mittels CD-Spektroskopie belegen.^[100] In Abbildung 4-2 sind das CD-Spektrum und das zugehörige Absorptionsspektrum einer Probe von JMS-087 in CHCl_3 gezeigt. Die Lage und Intensität des Cotton-Effekts ist dabei nahezu identisch zu publizierten Spektren.^[99]

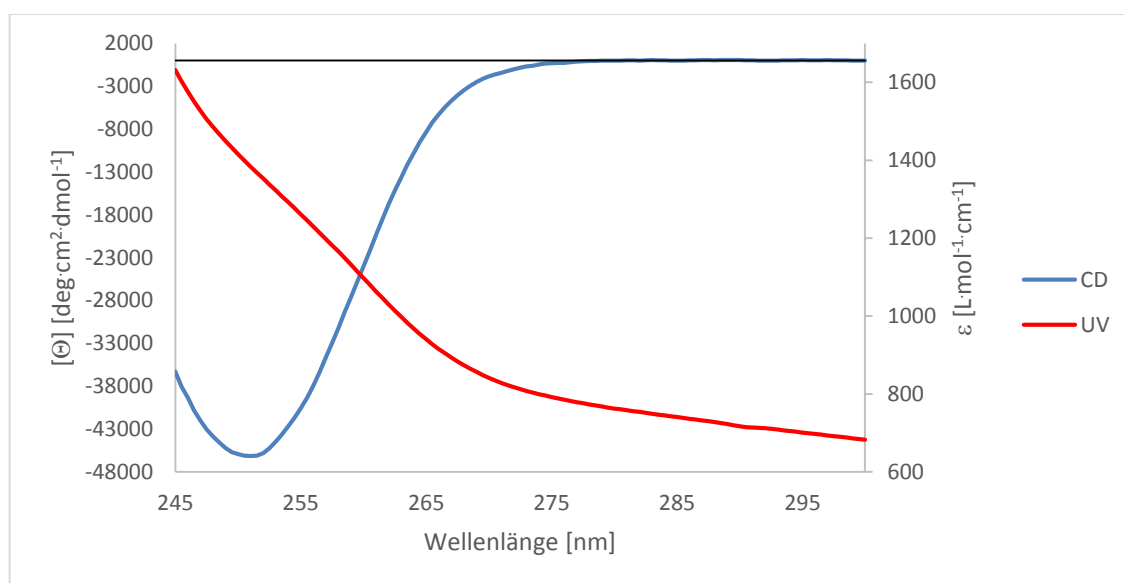
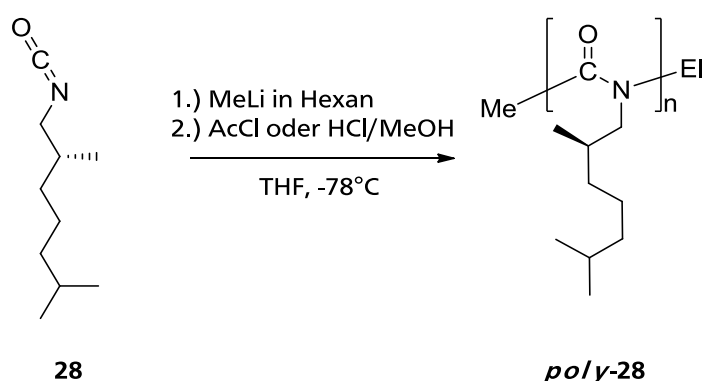


Abbildung 4-2: CD- und UV-/Vis-Spektrum von JMS-087 (s. Tabelle 4-1) in CHCl_3 . Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $2.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ in einer 10 mm Küvette in 10 Akkumulationen aufgezeichnet.

Aus Vorarbeiten im Arbeitskreis Reggelin ist für die anionische Polymerisation von Alkylisocyanaten bekannt, dass sowohl Ausbeute, als auch Kettenlänge und PDI in THF

4.1.2.2 Anionische Polymerisation von *R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat **28** in THF

Vergleichend zu den Versuchen zur anionischen Polymerisation von *R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat **28** in DMF mit NaCN als Initiator wurde die, seit 1962 bekannte, anionische Polymerisation von Isocyanaten mit metallorganischen Reagenzien als Initiatoren durchgeführt.^[101] *R*-DMHIC **28** wurde hierzu mit Methyllithium in Hexan als anionischem Initiator und THF als Lösemittel bei -78°C polymerisiert. Als Abbruchreagenz kam Acetylchlorid, bzw. methanolische HCl zum Einsatz.^[98]



Schema 4-3: Polymerisation von *R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat **28** in THF, mit MeLi als Initiator und verschiedenen Abbruchreagenzien.

Das stark nukleophile und basische Methyllithium gestattet hierbei keine Arbeiten in elektrophilen Lösemitteln. Als geeignetes Reaktionsmedium kommt THF in Frage, was wiederum die Polymerisation bei -78°C erlaubt, sodass die Nebenreaktion des *back-biting* deutlich vermindert auftritt.^[97] Die Polymerisationsdauer wurde bei den durchgeführten Versuchen zwischen 60 und 120 Minuten variiert. Um den Einfluss der Kettenlänge auf das mesogene Verhalten der Polymere zu bestimmen wurde das Verhältnis von Monomer zu Initiator in jedem Versuch unterschiedlich eingestellt. Nachdem die Polymerisation abgebrochen war, wurde das erhaltene Polymer aus

Methanol gefällt. Zur weiteren Aufreinigung des Polymers wurde der Feststoff erneut in THF gelöst und aus Methanol gefällt.

Tabelle 4-2: Zusammenstellung der verschiedenen Experimente zur anionischen Polymerisation von Monomer **28** in THF mit MeLi als Initiator.

Exp.#	M/I	Ausbeute	Mw [10 ⁶ g/mol] [*]	Mp [10 ⁶ g/mol] [*]	PDI	MC/TR
JMS-071 ^a	80:1	69.7	0.1	0.1	2.7	1:0.13
JMS-072 ^a	175:1	61.2	0.2	0.1	2.7	1:1.33
JMS-073 ^b	124:1	70.9	0.1	0.1	2.6	1:0.03

Alle Versuche wurden bei -78°C in einem Kältebad aus EtOH und CO₂ durchgeführt. ^aDie Polymerisation wurde nach 60 Minuten durch Zugabe von AcCl abgebrochen. ^bDie Polymerisation wurde nach 120 Minuten durch Zugabe von HCl in MeOH abgebrochen. Das Verhältnis von Methylcarbamate zu Trimer Mc/Tr wurde nach Abtrennung des Polymers mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. ^{*}Das angegebene Molekulargewicht entspricht dem Polystyrolstandard mit einem, dem vermessenen Polymer entsprechenden hydrodynamischen Volumen.

Aus den in Tabelle 4-2 zusammengefassten Ergebnissen lassen sich hinsichtlich der Polymerisationsmethode und der Produkteigenschaften zwei generelle Aussagen treffen. Zum einen ist die Polymerisation unter den gewählten Bedingungen bereits nach 60 Minuten vollständig, zum anderen hat die Verdopplung der Reaktionszeit keinen ausgeprägten Einfluss auf die Molmassenverteilung des Produkts.

Bei großen Verhältnissen von Monomer zu Initiator ist offenbar mit einer geringeren Ausbeute an Polymer zu rechnen. Hierfür ist wahrscheinlich das Auftreten von Nebenreaktionen verantwortlich. Während die erzielten Molekulargewichte bei großem M:I zwar auch groß sind, nimmt der Anteil an Trimer im löslichen Rückstand der Reaktionsmischung deutlich zu. Anstatt weiter zu wachsen werden also Teile der Polymerkette durch das in Kapitel 2.2.1.1 beschriebene *back-biting* wieder abgebaut.

Aus den drei Polymeren in Tabelle 4-2 wurde JMS-071 exemplarisch zur Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften ausgewählt. Wie zuvor für JMS-087, zusammengefasst in Kapitel 4.1.2.1, stimmt der Drehwert einer Probe in CHCl₃ mit $[\alpha]_D^{20} = -500.56$ sehr gut mit dem publizierten Wert von $[\alpha]_D^{20} = -500$ überein.^[63] Das CD-Spektrum von JMS-071 in CHCl₃ ist zusammen mit dem zugehörigen UV-/Vis-Spektrum in Abbildung 4-3 gezeigt.

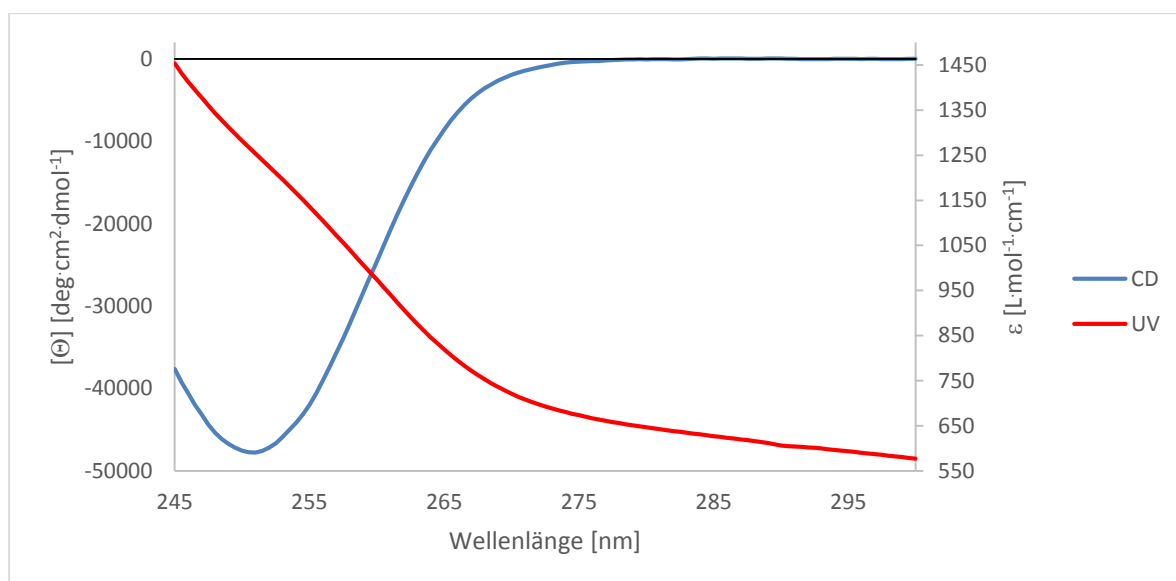


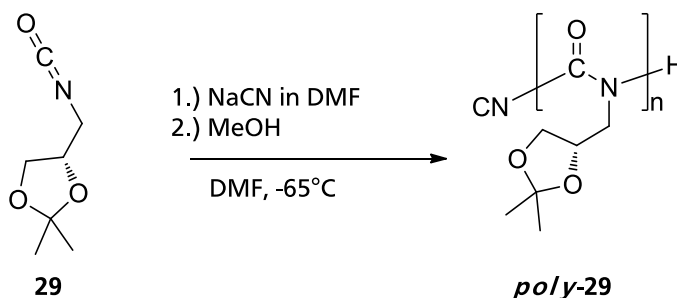
Abbildung 4-3: CD- und UV-/Vis-Spektrum von JMS-071 (s. Tabelle 4-2) in CHCl_3 . Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $2.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ in einer 10 mm Küvette in 10 Akkumulationen aufgezeichnet.

Die praktisch identische Kurve, zu derjenigen aus Abbildung 4-2, zeigt auch für JMS-071 die sehr gute Übereinstimmung mit den publizierten Daten.^[99]

Bei Vergleich der beiden Methoden der anionischen Polymerisation von *R*-DMHIC **28** fällt auf, dass die Polymerisation in DMF bei -65°C Kettenlängen lieferte, die um bis zu Faktor 2 höher liegen als bei der Polymerisation in THF bei tieferen Temperaturen erzielt wurden. Hierbei wird als Kriterium das Molekulargewicht am Peakmaximum (Mp) gewählt. Darüber hinaus werden mit dieser Methode um 3 bis 15 % höhere Ausbeuten an Polymer erzielt. Der Einfluss der breiten Molekulargewichtsverteilungen auf die Anwendung der Polymere als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen Phasen wurde aus den Erfahrungen von Thiele *et al.* mit PBLG als gering eingeschätzt und dieser unvermeidlich auftretende Effekt in Kauf genommen.^[7b] Vorgreifend auf die Ergebnisse der Untersuchungen des Verhaltens von *poly-28* als Mesogen in lyotrop flüssigkristallinen Phasen muss auf das völlige Scheitern des Polymers, das aus der Polymerisation in THF erhalten wurde, hingewiesen werden. Es war zu keinem Zeitpunkt möglich mit diesem Mesogen eine stabile, homogene *Alignmentphase* zu erhalten. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Versuche, Isocyanate anionisch zu polymerisieren, ausschließlich auf DMF als Lösemittel während der Polymerisation zurückgegriffen.

4.1.2.3 Anionische Polymerisation von Isocyanat **29** in DMF

Der Vorgehensweise folgend, die zuvor für *R*-DMHIC **28** erfolgreich angewandt worden war, wurde *S*-2,2-Dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan **29** in DMF mit einer 0.06 M Lösung von NaCN in DMF als Initiator polymerisiert.



Schema 4-4: Polymerisation von *S*-2,2-Dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan **29** in DMF, mit Natriumcyanid in DMF als Initiator und Methanol als Abbruchreagenz.

Die Polymerisation wurde unter inerten Bedingungen in einer Glovebox mit *coldwell* durchgeführt.

Als Kühlmedium wurde ein Aluminiumzylinder eingesetzt, der von außerhalb der Glovebox mit einem Kältebad aus Ethanol und Trockeneis gekühlt wurde. Wegen des Aufbaus ist eine exakte Angabe der Reaktionstemperatur nicht möglich, die Initiierung wurde bei $T_{\text{Alu}} = -65^\circ\text{C}$ durchgeführt und die Polymerisation nach 30 Minuten durch Zugabe von ebenfalls im Aluminiumblock temperiertem Methanol bei $T_{\text{Alu}} = -60^\circ\text{C}$ abgebrochen.

Die Ausbeute an Polymer fiel mit 33.1% sehr gering aus und die GPC-Analyse wies eine multimodale Molekulargewichtsverteilung auf. Die beiden signifikanten M_p , bezogen auf den Polystyrolstandard mit einem, dem vermessenen Polymer entsprechenden hydrodynamischen Volumen, der Verteilungskurve liegen bei 32000 g/mol bzw. bei 4400 g/mol. Der Drehwert des Polymers beträgt $[\alpha]_D^{20} = -272.3$ ($c = 0.04$ in CH_2Cl_2).^{*} Der Literaturwert ist mit $[\alpha]_{578}^{25} = -333$ ($c = 0.20$ in CHCl_3) angegeben.^[89a]

Die helikale Konformation des Polymers wird wieder mit dem, in Abbildung 4-4 dargestellten, CD-Spektrum belegt. Die Lage des ersten Cotton-Effekts ist dabei identisch zu der im publizierten Spektrum.^[89a] Das Absorptionsspektrum ist durch die Wahl des Lösemittels nicht identisch mit der Literatur. Der UV-Cutoff des Lösemittels

^{*} Anmerkung: es wurden 4 mg **poly-29** in 10 ml gelöst

verhindert die Bestimmung des Absorptionsmaximums bei 240 nm. Dichlormethan wurde dennoch bewusst gewählt, um eine einheitliche Charakterisierung der bestimmten chiroptischen Eigenschaften von **29** und *poly-29* zu erreichen.

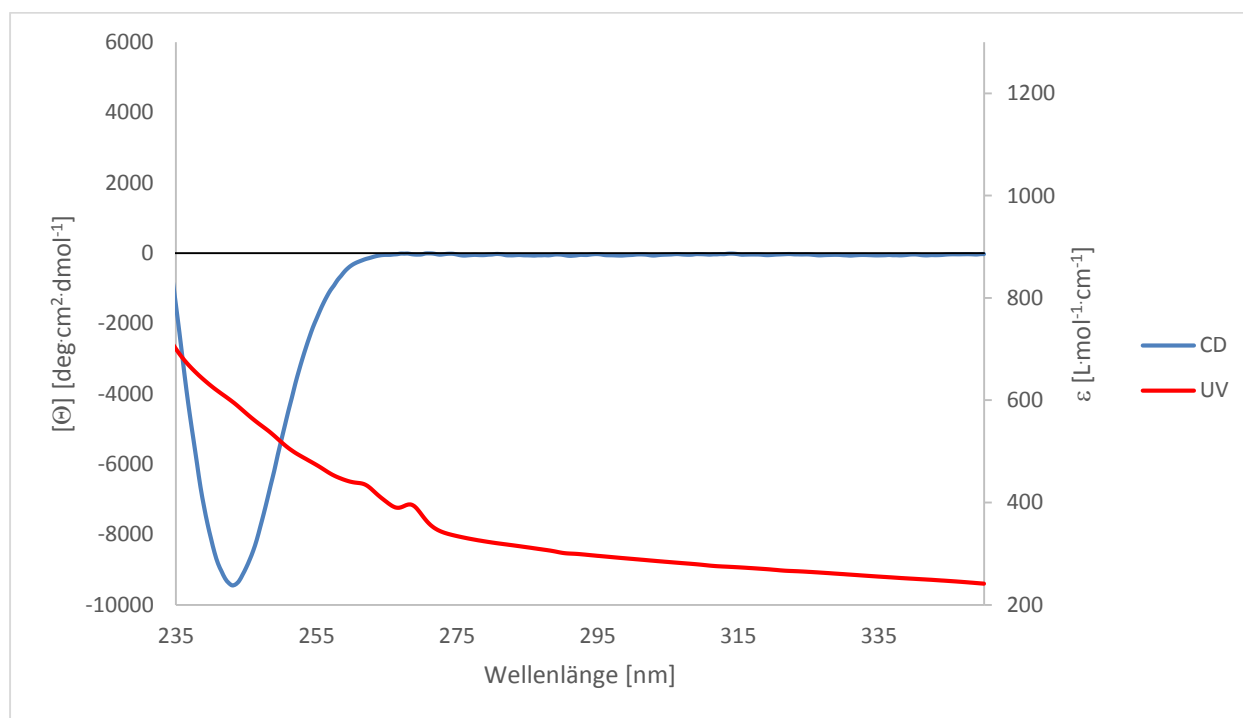


Abbildung 4-4: CD- und UV-/Vis-Spektrum von *poly-29* in Dichlormethan. Die Polymereigenschaften sind im Fließtext über der Abbildung zusammen gefasst. Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $4.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L in einer 10 mm Küvette in 10 Akkumulationen aufgezeichnet.

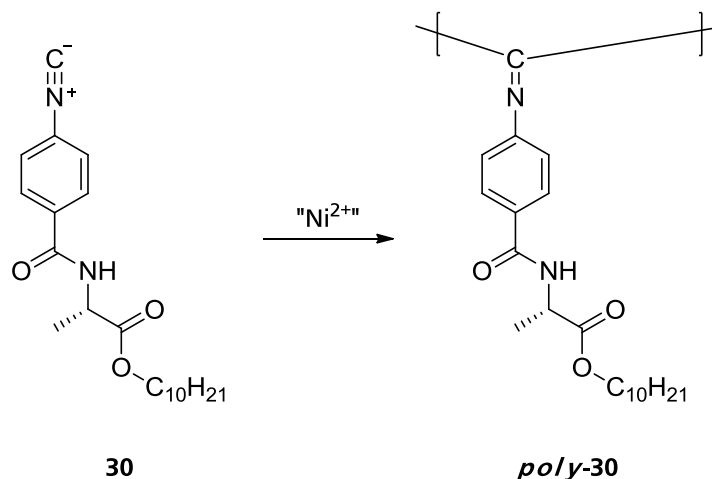
Neben den bisher beschriebenen Polyisocyanaten *poly-29* und *poly-28* wurden im Rahmen dieser Arbeit auch verschiedene Polyphenylisocyanide synthetisiert und als *Alignmentmedien* eingesetzt. Die Ergebnisse zu diesen Synthesen sind im folgenden Kapitel zusammengestellt und diskutiert.

4.2 Synthese von Polyphenylisocyaniden

poly-29 hat mit 60 nm in Chloroform, die größte, bisher publizierte Persistenzlänge eines Polyisocyanats.^[89a] Allerdings beschrieben Yashima *et al.* 2006 mit einem bemerkenswerten Wert von ca. 220 nm in Lösung für Polyphenylisocyanide die seinerzeit größte Persistenzlänge eines synthetischen Polymers.^[41a]

Berger *et al.* verwendeten das, von Yashima *et al.* synthetisierte und charakterisierte, Polymer *poly-30* bereits grundlegend als *Alignmentmedium*.^[49a, 90]

Aus diesem Grund diene Polymer *poly-30* in der vorliegenden Arbeit als Ausgangspunkt zur Weiterentwicklung von verschiedenartigen enantiomerendifferenzierenden *Alignmentmedien*.

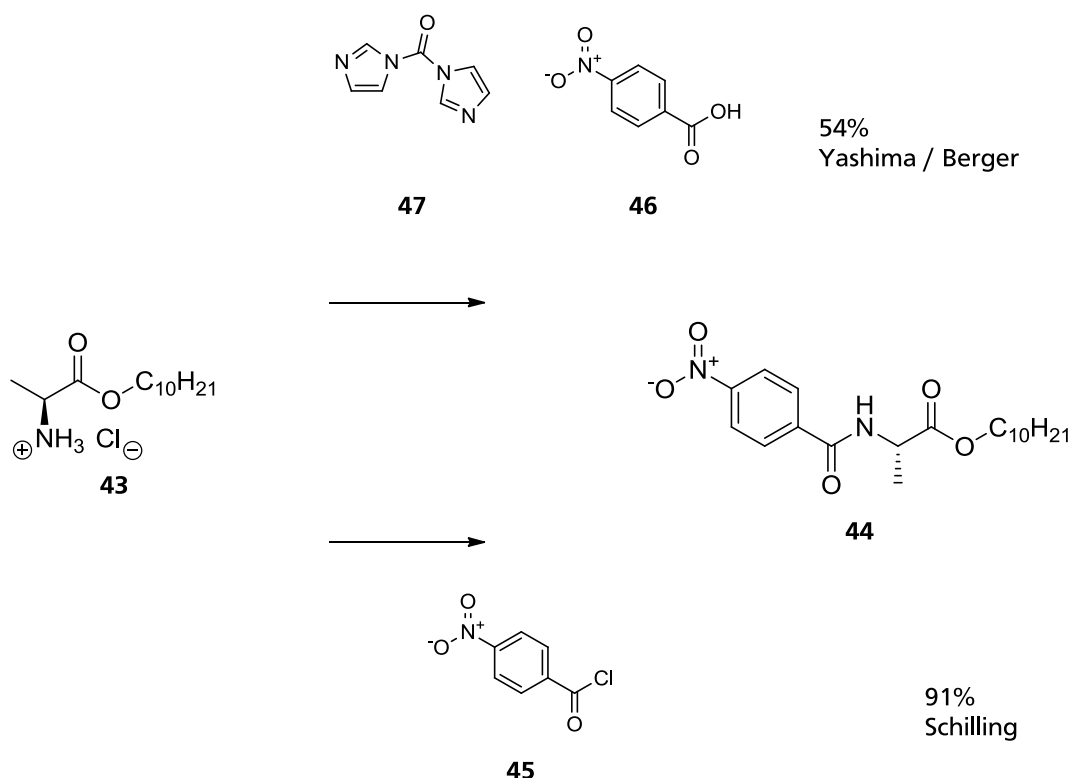


Schema 4-5: Der von Yashima *et al.* publizierte *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)alanindecylester **30** und das korrespondierende Homopolymer *poly-30*.^[90]

4.2.1 Synthese von *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)-alanindecylester **30**

Da die prinzipielle Eignung des Polymers von *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)alanindecylester *poly-30* durch Berger *et al.* gezeigt werden konnte, lag der Schwerpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit in der Optimierung der, teilweise umständlich und beschränkt anmutenden, Synthese des Monomers.^[49a, 90] Hierbei wurden Methoden angewandt und entwickelt, die sich auf ähnliche, strukturell modifizierte Monomere und Polymere übertragen ließen. Anschließend wurde an den erhaltenen Polymeren *poly-30* untersucht, inwieweit die besonderen chiroptischen Eigenschaften des Polymers die Anwendung als Mesogen in flüssigkristallinen Phasen beeinflussen.^[90] Nachdem der Alanindecylester **43**, wie in der Literatur beschrieben, unter Fischer-Bedingungen erhalten worden war, wurde die Synthese des

S-*N*-(4-Nitrobenzoyl)alanindecylester **44** deutlich verbessert.^[102] Durch den Einsatz von 4-Nitrobenzoylchlorid **45** unter Schotten-Baumann-Bedingungen konnte **44** in Ausbeuten von bis zu 91% erhalten werden.^[93a] Die Ausbeute im Fall des Enantiomers *R*-*N*-(4-Nitrobenzoyl)alanindecylester **ent-44** betrug sogar 96%. Das Amid **44** wird elementaranalysenrein erhalten. Der Drehwert von **ent-44** beträgt $[\alpha]_{589}^{20} = -34.00$ ($c = 1.00$, CHCl_3).

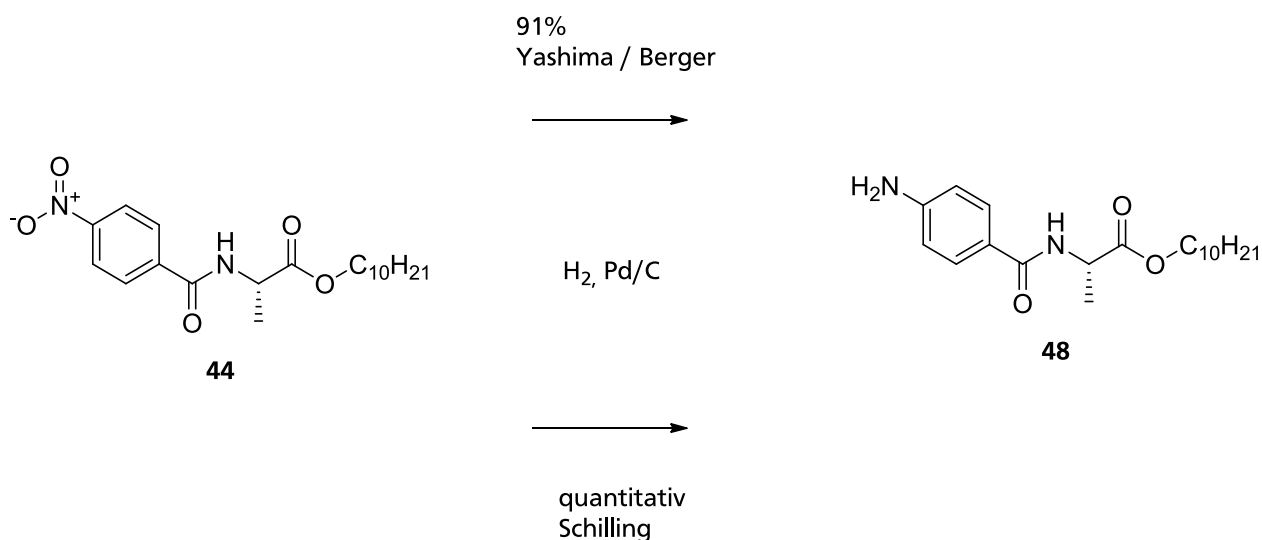


Schema 4-6: Gegenüberstellung der Synthese von *S*-*N*-(4-Nitrobenzoyl)alanindecylester **44**, links der von Yashima *et al.* publizierte Weg und rechts die in der vorliegenden Arbeit verbesserte Methode. Zu beachten ist, dass *R*-*N*-(4-Nitrobenzoyl)alanindecylester **ent-44** mit der angepassten Variante in 96% Ausbeute erhalten wurde.^[90]

Diesen Ergebnissen steht eine Ausbeute von lediglich 54% gegenüber, die durch Yashima *et al.* unter Verwendung von 4-Nitrobenzoesäure **46**, nach Aktivierung mit Dicyclohexylcarbodiimid **47** (DCC) erzielt wurde. Berger *et al.* konnten die Ergebnisse von Yashima *et al.* unter Verwendung des identischen Protokolls reproduzieren. Weder Berger noch Yashima gehen auf die chiroptischen Eigenschaften von **44** ein.^[49a, 90]

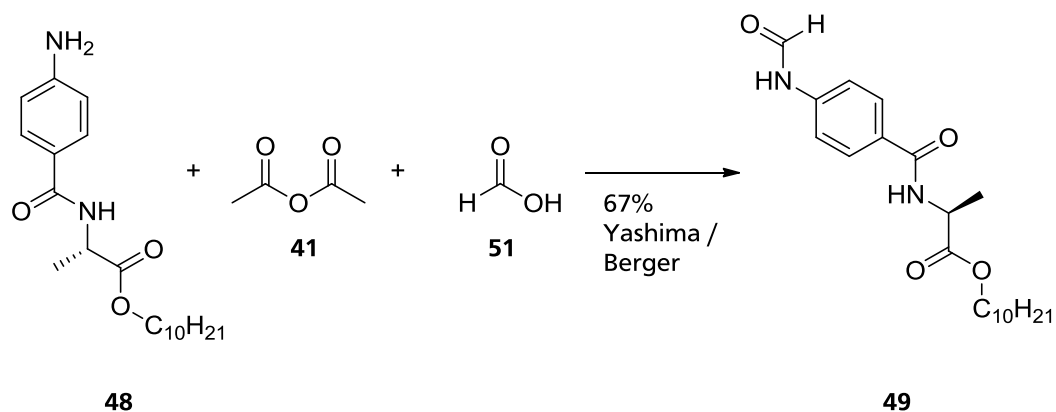
In der Gegenwart von Estern unfunctionalisierter Alkohole stellt die katalytische Hydrierung mit elementarem Wasserstoff an Palladium auf Aktivkohle die am besten geeignete Methode zur Reduktion der Nitrogruppe von **44** zum Anilinderivat **48** dar. Die Literatursausbeute von 91% wurde auch in diesem Fall mit beiden Enantiomeren

überboten.^[49b, 90] Sowohl *S*-*N*-(4-Aminobenzoyl)alanindecylester **48** als auch das *R*-Enantiomer *ent*-**48** konnten in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Der Drehwert von *ent*-**48** wurde zu $[\alpha]_{589}^{20} = -32.48$ ($c = 1.05$) bestimmt. Auch für diese Substanz geben weder Yashima noch Berger Vergleichswerte an.^[49a, 90]



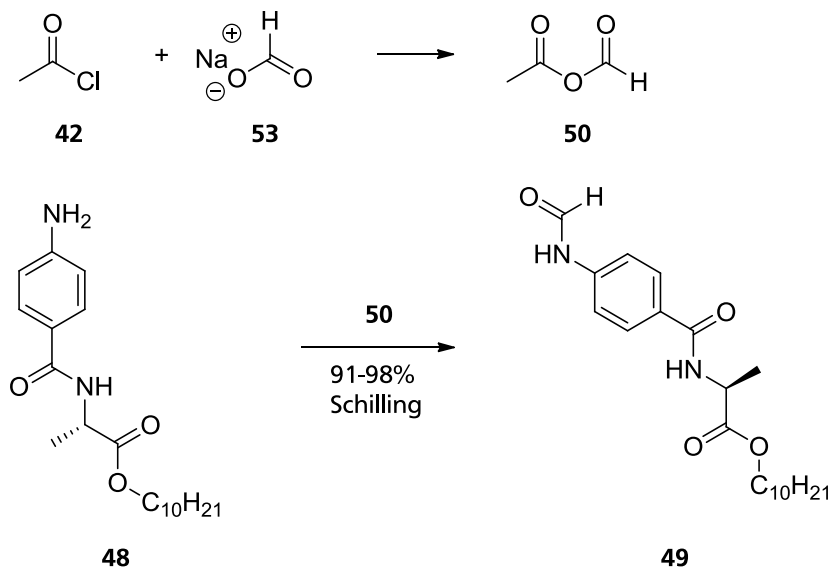
Schema 4-7: Die Synthese des Anilinderivats **48** wurde entsprechend der Literatur durch Reduktion mit Wasserstoff an Palladium auf Aktivkohle durchgeführt, wobei die Ausbeute um 10% gesteigert werden konnte. Für das enantiomere Amin *ent*-**48** wurde ebenfalls eine quantitative Ausbeute erzielt.^[90]

Zur Herstellung des *S*-*N*-(4-Formamidobenzoyl)alanindecylester **49** wurde generell das im Arbeitskreis Reggelin etablierte gemischte Anhydrid **50** aus Ameisensäure **51** und Essigsäure **52** (*acetic-formic-anhydride*, AFA) eingesetzt.^[103] Während Yashima *et al.* und Berger *et al.* eine Ausbeute von 67% berichten konnte Ester **49** in der vorliegenden Arbeit in 91-98% Ausbeute erhalten werden.^[49a, 90]



Schema 4-8: Synthese von Formamid **49** nach Yashima *et al.*. Das gemischte Anhydrid **50**, als reaktive Spezies, wird *in situ* aus Essigsäureanhydrid **41** und Ameisensäure **51** erzeugt.^[90]

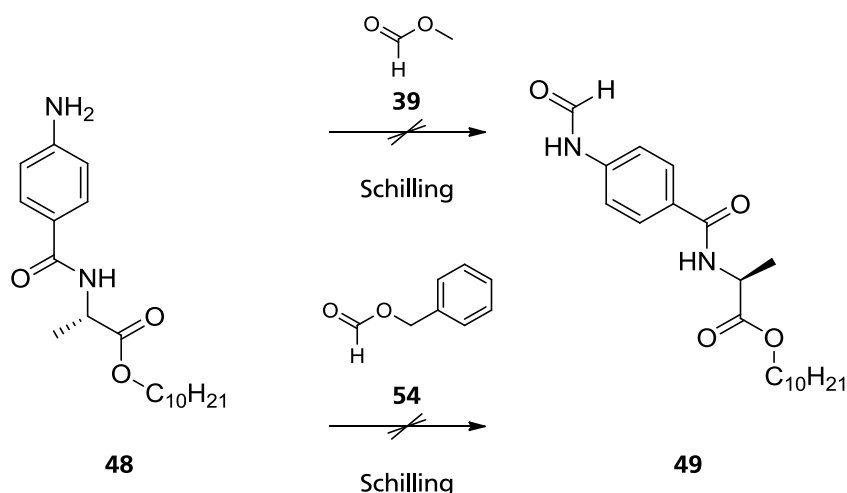
Ausschlag gebend für die deutliche Verbesserung ist, dass, anders als bei Yashima *et al.* beziehungsweise Berger *et al.*, das AFA **50** separat synthetisiert und analysiert wurde.^[49b, 90, 103b] Auf diese Weise ist die reaktive Spezies immer das gemischte Anhydrid **50**, was eine bessere Kontrolle der Reaktion zur Folge hat.



Schema 4-9: Separate Synthese von AFA **50** zur anschließenden Formylierung von Amin **48** zu Formamid **49**.

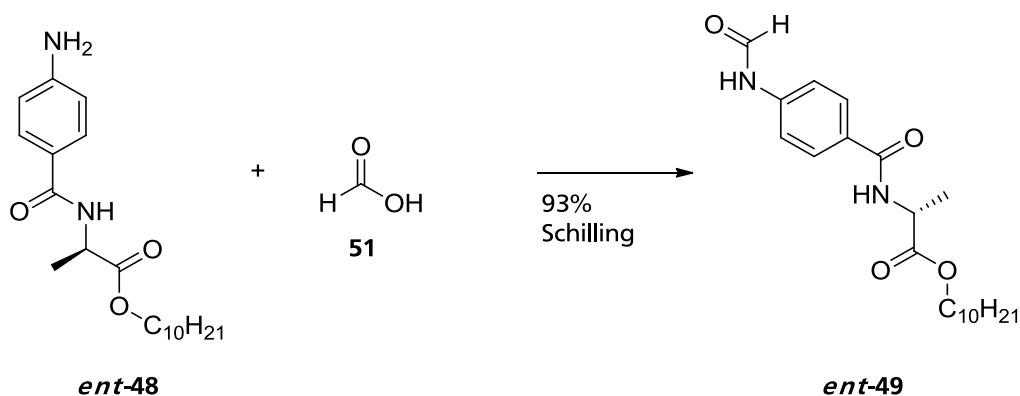
Der Drehwert von Formamid **49** beträgt $[\alpha]_{589}^{20} = 40.85$ ($c = 1.06$), Literaturwerte liegen nicht vor. Die bei der Synthese von Isocyanat **29** angewandte Methode, aus Methylformiat **39** und dem Amin **32** das entsprechende Formamid **38** zu erhalten, lieferte erst in einem geschlossenen Autoclaven bei 80°C ein Produkt, das deutlich braun verfärbt ist.^[89a] Bei Normaldruck konnte mit Methylformiat **39** kein Umsatz beobachtet werden.

Auch eine vergleichbare Reaktion zwischen *S*-*N*-(4-Aminobenzoyl)alanindecylester **48** und Benzylformiat **54** bei Normaldruck, gewählt um bei höheren Temperaturen arbeiten zu können, lieferte das Formamid **49** in einer Ausbeute von höchstens 44%.



Schema 4-10: Übertragene Methode, Formamide durch die Reaktion von Aminen mit Ameisensäureestern **39** oder **54** zu erhalten. Beide Varianten lieferten nicht die erhofften guten Ausbeuten, bei Erleichterung der Präparation von Formamid **49**.^[89a]

Im Verlauf der Synthese des enantiomeren *R*-*N*-(4-Formamidobenzoyl)alanindecylesters **ent-49** wurde die Gelegenheit ergriffen eine alternative Formylierungsmethode einzusetzen. Nach Dhake *et al.* lassen sich beliebige Amine mit Ameisensäure **51** bei 60°C in verschlossenen Reaktoren zu den analogen Formamiden umsetzen.^[104]

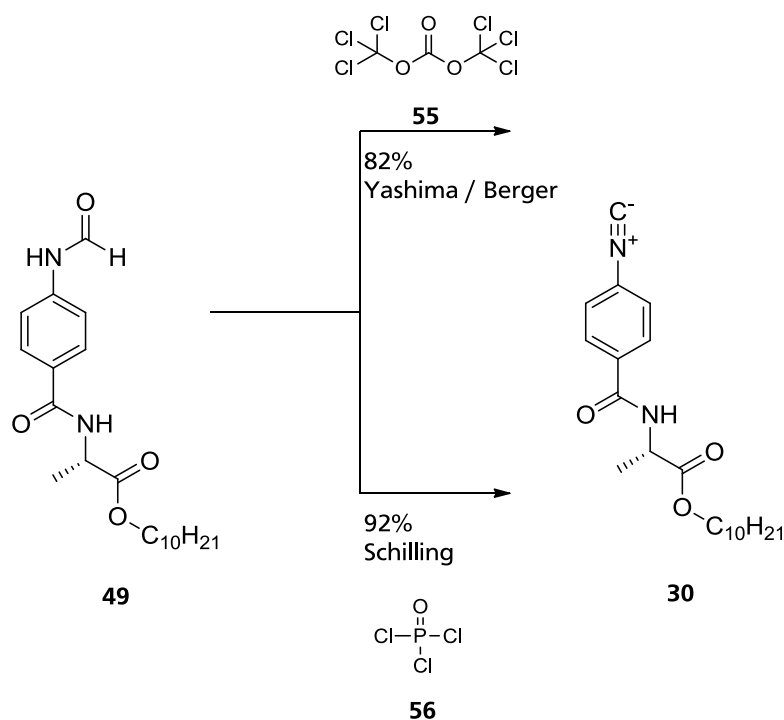


Schema 4-11: Herstellung von *R*-*N*-(4-Formamidobenzoyl)alanindecylester **ent-49** unter Anwendung des Protokolls nach Dhake *et al.*^[104]

Nach dieser, in Schema 4-11 dargestellten, Methode wurde Formamid **ent-49** in 93% Ausbeute elementaranalysenrein erhalten. Für Formamid **ent-49** wurde $[\alpha]_{589}^{20} = -36.36$ ($c = 1.05$) gemessen. Es sind auch hier keine Vergleichswerte publiziert.

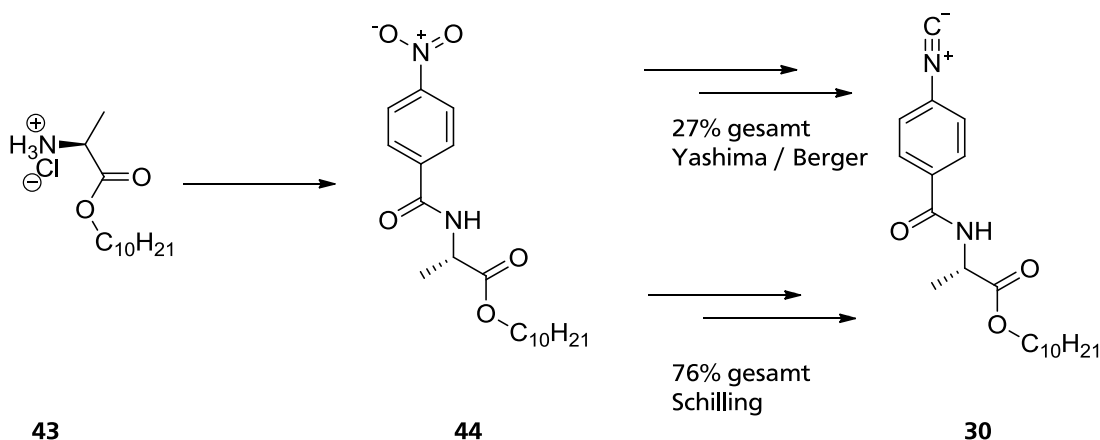
Die Gefahr einer Epimerisierung des asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatoms ist zwar grundsätzlich gegeben, kann jedoch aus drei Gründen in Kauf genommen werden. Zum einen zeigt der Vergleich der Drehwerte von **49**, das durch Formylierung mit AFA **50** erhalten wurde, und **ent-49**, dass nach der Methode von Dhake *et al.* erhalten

wurde, dass die Beträge von $[\alpha]_{589}^{20}$ in ihrer Größenordnung ähnlich sind. Weiter ist, vorgehend auf die Polymerisation des fertigen Monomers, ein Anteil an Epimer des Monomers in helikal chiralen Polymeren dann für die Polymereigenschaften untergeordnet relevant, wenn ein *majority-rules-effect*, der in Kapitel 0 beschrieben ist, beobachtet werden kann. Letztendlich ist für Polyisocyanide bekannt, dass sich achirale Monomere durch Copolymerisation mit chiralen, enantiomerenreinen Monomeren zu enantiomerenreinen helikal chiralen Polymeren umsetzen lassen.^[105] Dieses *chiral poisoning* genannte Phänomen wird durch unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeiten der beiden Gangrichtungen der Helices für das enantiomerenreine Monomer erklärt. Es existiert eine Art *matched – mismatched* Situation, in der die Polymerisation im *mismatched* Fall deutlich verlangsamt ist. Kommt es also zum Einbau des unterschüssig vorhandenen Epimers, so wachsen diese Ketten nicht mehr zu hohen Molekulargewichten. Enantiomerenreine Ketten des unterschüssigen Epimers können schon allein wegen des Unterschusses nicht zu langen Ketten polymerisiert werden. In beiden Fällen werden also Oligomere erhalten, die sich durch Ausfällen des Polymers vom Produkt abtrennen lassen. Um das Monomer *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)alanindecylester **30** zu erhalten, muss Formamid **49** dehydratisiert werden.



Schema 4-12: Gegenüberstellung der Dehydratisierung von Formamid **49** zu Monomer **30** nach Yashima und der alternativen Variante entsprechend dem Ugi-Protokoll.^[73, 90] Zu beachten ist, dass die Ugi-Variante das Enantiomer *ent*-**30** in 83% Ausbeute lieferte.

Während Yashima *et al.* in der publizierten Synthese Triphosgen **55** einsetzen und Berger *et al.* dementsprechend vorgehen, wurde in der vorliegenden Arbeit die Methode nach Ugi *et al.* gewählt.^[49a, 73, 90] Das Ugi-Protokoll ist im Arbeitskreis Reggelin als Methode bekannt, um zügig unter einfachen Bedingungen und Verwendung leicht zu handhabender Chemikalien Isocyanide und Diisocyanide aus den entsprechenden Formamiden zu synthetisieren.^[103a, 106] Als Dehydratisierungsreagenz dient Phosphoroxychlorid **56**. Nach diesem Protokoll wird Isocyanid **30** nach chromatographischer Aufreinigung in 92-94% erhalten. Das identisch hergestellte Enantiomer **ent-30** konnte in einer Ausbeute von 83% elementaranalysenrein isoliert werden. Der Drehwert von **ent-30** wurde zu $[\alpha]_{589}^{20} = -31.98$ bestimmt, während Yashima *et al.* für **30** $[\alpha]_{589}^{25} = 14.4$ berichten.^[90] Die Umsetzung der Formamide **49** und **ent-49** ist nach der Ugi-Methode also mindestens so erfolgreich wie das von Yashima *et al.* sowie Berger *et al.* eingesetzte Protokoll, nach dem die Ausbeute bei 82% liegt.^[49a, 90] Ausgehend von der Bildung der Nitrobenzoylamide **44** und **ent-44** stellt sich die Gesamtausbeute nach der publizierten Methode von Yashima *et al.* zu 27% heraus.^[90]

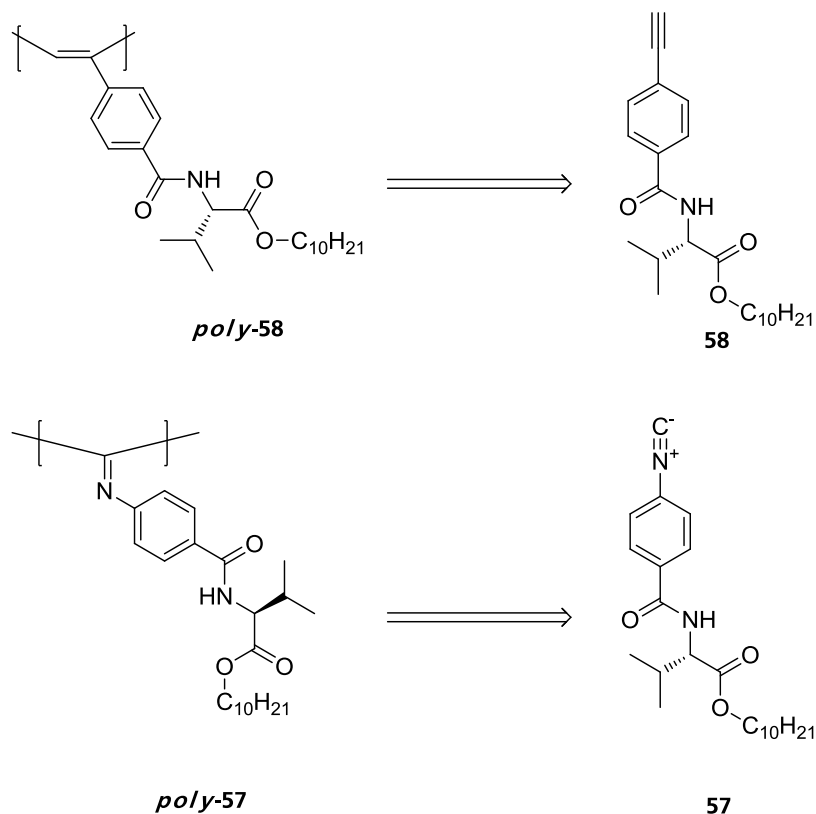


Schema 4-13: Vergleich der Gesamtausbeuten der Synthese von Isocyanid **30** nach Yashima mit der in der vorliegenden Arbeit neu konzipierten Synthese. Yashima *et al.* berichten für die Synthese des enantiomeren Monomers **ent-30** identische Ausbeuten.^[90]

Die Gesamtausbeute zum Isocyanid **30** wurde in der vorliegenden Arbeit durch geeignete Modifikationen der Synthesen auf 76% und die von **ent-30** auf 74% gesteigert. Alle durch neuartig durchgeführte Synthesen erhaltenen Substanzen wurden dabei neben NMR- und IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch auch elementaranalytisch einwandfrei identifiziert.

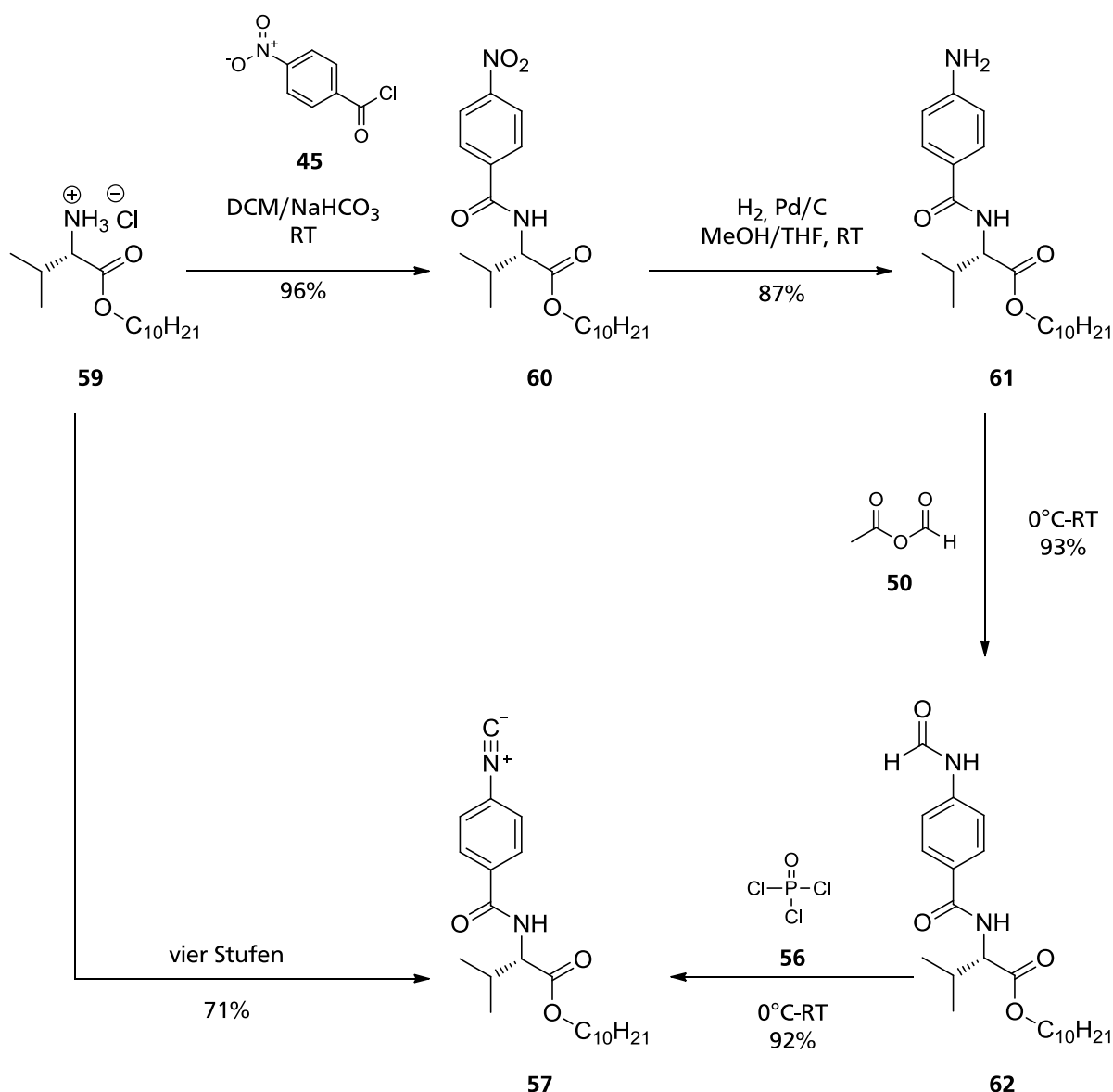
4.2.2 Synthese von *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)-valindecylester **57**

Unter dem Eindruck der bemerkenswerten Ergebnisse, die durch N. Meyer und A. Krupp in ihren Forschungsarbeiten mit dem Valin-abgeleiteten Polyacetylen *poly-58* als enantiomerendifferenzierendem *Alignmentmedium* erzielen konnten, wurde das gleichsam substituierte, nicht literaturbekannte, Polyisocyanid *poly-57* als weiteres Syntheseziel ausgewählt und sollte hinsichtlich seiner orientierenden Eigenschaften untersucht werden.^[7a]



Schema 4-14: Polyacetylen *poly-58*, das Vorbild für Polyisocyanid *poly-57* als enantiomerendifferenzierendes *Alignmentmedium*. Die Homologie ist auf Monomerebene noch ausgeprägter.

Die Synthese von *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)-valindecylester **57** gestaltet sich hierbei analog der Synthese von Monomer **30**. In Schema 4-15 ist die vierstufige Synthese in ihren einzelnen Schritten zusammenfassend abgebildet.



Schema 4-15: Übersicht über die Synthese von *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)valindodecylester **57** aus literaturbekanntem *S*-Valindodecylester **59**.^[7a] Die Gesamtausbeute liegt bei 71% über vier Stufen.

Nachdem der literaturbekannte *S*-Valindodecylester **59**, wie zuvor das Alaninanalogen **43** unter Fischer-Bedingungen hergestellt wurde, konnte das 4-Nitrobenzoylamid **60** ebenfalls unter Schotten-Baumann-Bedingungen erhalten werden.^[93a, 102] Die Reaktion zum Amid verläuft in 96% Ausbeute. Die anschließende katalytische Hydrierung liefert das Amin **61** in 87% Ausbeute. Die Umkristallisation des Rohprodukts **61** aus Aceton liefert zwar reines Produkt, lässt sich aber sicher noch hinsichtlich einer Ausbeutesteigerung verbessern.

Die Synthese von *S-N*-(4-Formamidobenzoyl)-valindodecylester **62** aus dem Amin **61** durch Reaktion mit AFA **50** verlief mit einer sehr guten Ausbeute von 93%. Aus der

anschließenden Dehydratisierung von **62** wurde *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)-valindecylester **57** in einer Ausbeute von 92% erhalten.^[73]

Das auf *S*-Valin **63** basierende Monomer **57** kristallisiert deutlich schlechter, als *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)alanindecylester **30** und konnte nach chromatographischer Aufreinigung durch hochauflösender Massenspektrometrie in Kombination mit Infrarot- und Magnetresonanzspektroskopie vollständig identifiziert werden. Der Drehwert von Monomer **57** wurde zu $[\alpha]_{546}^{20} = -19.10$ ($c = 1.10$) gemessen, wobei die Transmission jedoch nur ca. ~20% betrug. Die Gesamtausbeute von *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)valindecylester **57**, wiederum ausgehend von der Bildung des *S-N*-(4-Nitrobenzoyl)valindecylester **60**, beträgt über vier Stufen 71%. Es ist vor allem dem Reduktionsschritt geschuldet, dass die Ausbeute geringer ist, als für die Alaninanaloga **30** und *ent*-**30**.

4.2.3 Synthese von *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)phenylalanindecylester **64**

Auch *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)phenylalanindecylester **64** wurde als Analogon des literaturbekannten *S-N*-(4-Ethynylbenzoyl)phenylalanindecylesters **65** konzipiert, dessen Polymer bereits erfolgreich als *Alignmentmedium* eingesetzt wurde.^[7c]

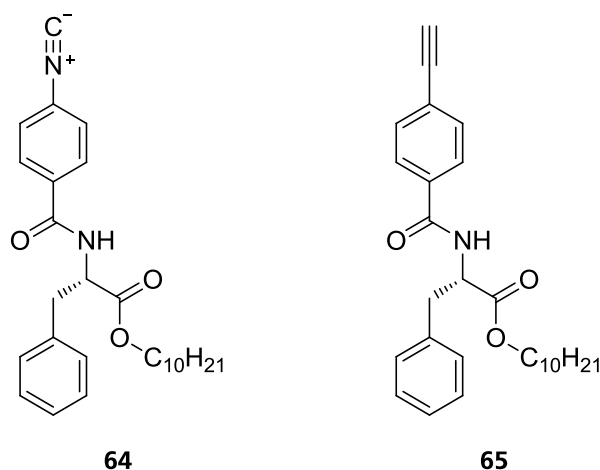
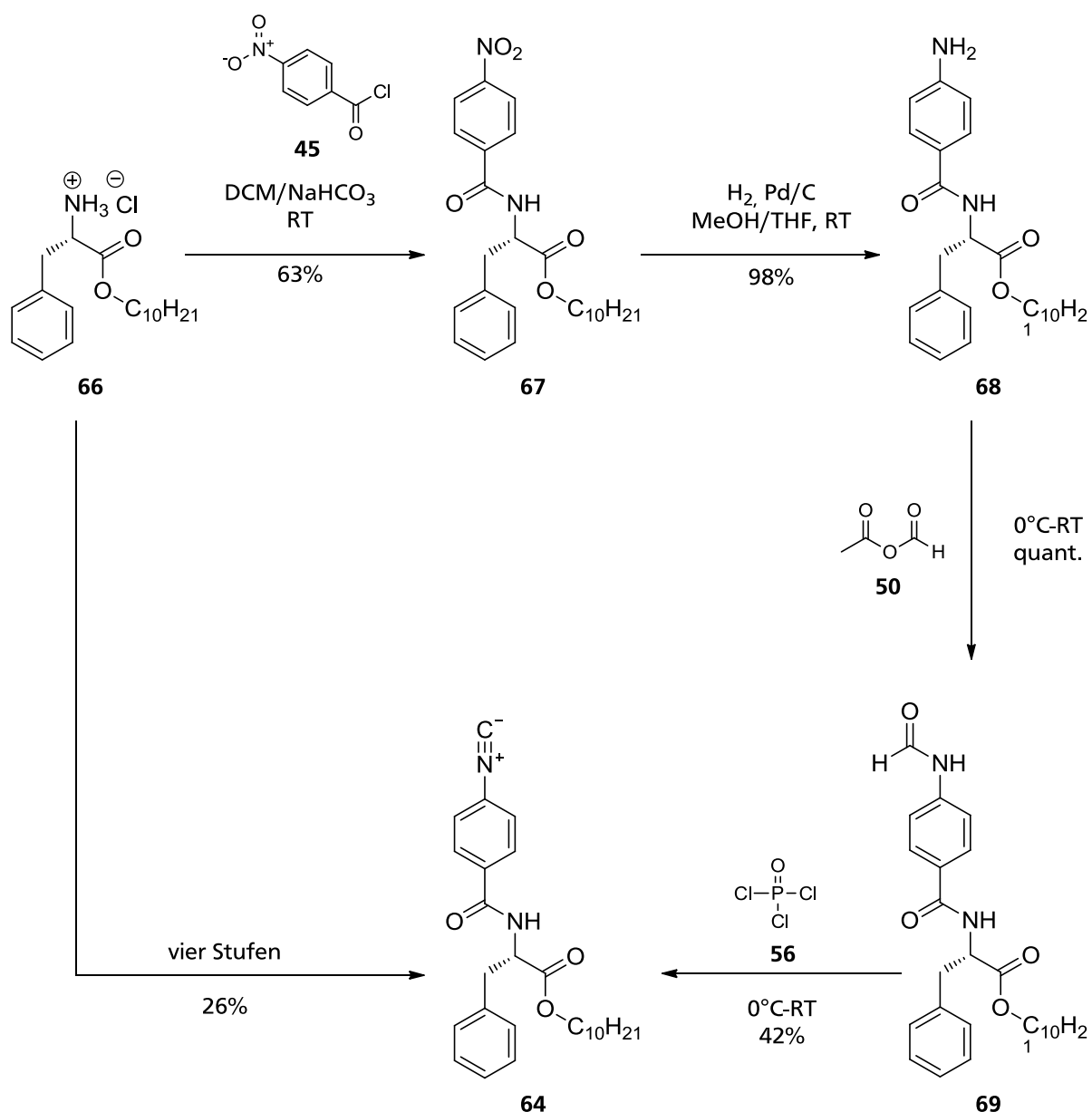


Abbildung 4-5: *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)-phenylalanindecylester **64** und *S-N*-(4-Ethynylbenzoyl)-phenylalanindecylester **65**. *poly-64* wurde, ausgehend von der erfolgreichen Verwendung des Polymers *poly-65* in flüssigkristallinen *Alignmentmedien*, als potentiell sehr gut geeignetes Mesogen ausgewählt.^[7c]

Das schon von Yashima *et al.* synthetisierte Monomer **64** wurde, wie zuvor das auf *S*-Valin **63** basierende Monomer **57**, entsprechend der verbesserten Methoden synthetisiert, die für **30** und *ent-30* erfolgreich zur Ausbeutesteigerung entwickelt worden waren.^[107]

Eine Übersicht der vierstufigen Synthese von *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)-phenylalanindecylester **64** ist in Schema 4-16 dargestellt.



Schema 4-16: Übersicht über die Synthese von *S*-*N*-(4-Isocyanobenzoyl)phenylalanindecylester **64** aus literaturbekanntem *S*-Phenylalanindecylester **66**.^[7c] Die Gesamtausbeute liegt bei 26% über vier Stufen.

Die Schotten-Baumann-Reaktion des literaturbekannten Phenylalaninesters **66** mit 4-Nitrobenzoylchlorid **45** lieferte das elementaranalysenreine Amid **67** in 63% Ausbeute.^[7c, 93a] Yashima *et al.* berichten für die Synthese von **67**, entsprechend ihrem Protokoll für die Alaninanaloga **44** und *ent*-**44**, eine Ausbeute von 60%.^[107] Die Ausbeute von *S*-*N*-(4-Aminobenzoyl)phenylalanindecylester **68** konnte, dem Yashima-Protokoll folgend, gegenüber dem Literaturwert von 85% auf 98% gesteigert werden.^[107] Tatsächlich verläuft die katalytische Hydrierung von **67** zu **68** hochselektiv ohne die Bildung von Neben- oder Koppelprodukten, sodass nach

dünnschichtchromatographischer Kontrolle keine Aufreinigung des Rohprodukts notwendig ist.

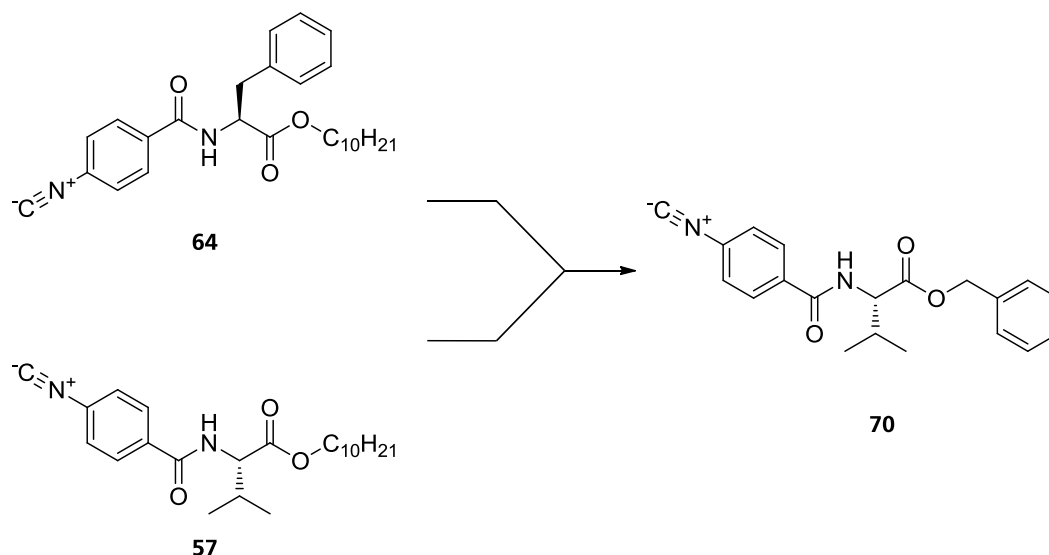
Für die Formylierung von **68** wurde ebenfalls auf AFA **50** zurückgegriffen. Die Ausbeute ist bei dieser Umsetzung quantitativ und somit mehr als doppelt so hoch, als die von Yashima *et al.* mit ihrer in-situ Methode erzielten 48%.^[107] Aus der Dehydratisierung von *S-N*-(4-Formamidobenzoyl)phenylalanindecylester **69** mittels Phosphorylchlorid **56** konnte das Monomer **64** in einer Ausbeute von lediglich 42% erhalten werden.^[73] Yashima *et al.* konnten mit Triphosgen **55** immerhin eine Ausbeute von 58% erreichen.^[107] Die optische Rotation von **64** wurde in der vorliegenden Arbeit zu $[\alpha]_{589}^{20} = 36.30$ ($c = 1.00$) bestimmt. Yashima *et al.* geben sie mit $[\alpha]_{589}^{25} = 43.1$ ($c = 0.3$) an.^[107]

Trotz des schlechten Abschneidens im abschließenden Syntheseschritt ist die Gesamtsequenz der vier Stufen auch für das Monomer **64** mit einer Ausbeute von 26% der von Yashima *et al.* mit 14% Ausbeute, jeweils ausgehend von der Synthese des Amids **67**, überlegen.^[107]

4.2.4 Synthese von *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)valinbenzylester **70**

In Vorgriff auf die Ergebnisse des Einsatzes von Homopolyisocyaniden als Mesogene in flüssigkristallinen *Alignmentphasen* muss die Auswahl des literaturunbekannten *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)valinbenzylester **70** als Monomer aus den Ergebnissen an den Polymeren *poly-30*, *poly-57* und *poly-64* erklärt werden.

Phasen mit *poly-57* und *poly-64* als Mesogen zeigen eine deutliche Verbesserung der orientierenden Eigenschaften von gegenüber Phasen mit *poly-30*. Unter Berücksichtigung der Syntheserfolge der jeweiligen Monomere **57** und **64** wurde deswegen *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)valinbenzylester **70** als Isocyanidmonomer neu entworfen. In **70** vereint sich eine sterisch anspruchsvolle Seitenkette der Aminosäure mit einem Arylsubstituenten. Diese Strukturmerkmale sind in den Monomeren **57** und **64** zu finden und vermutlich verantwortlich für die besonderen Alignmenteigenschaften der Phasen mit den korrespondierenden Polymeren als Mesogenen.

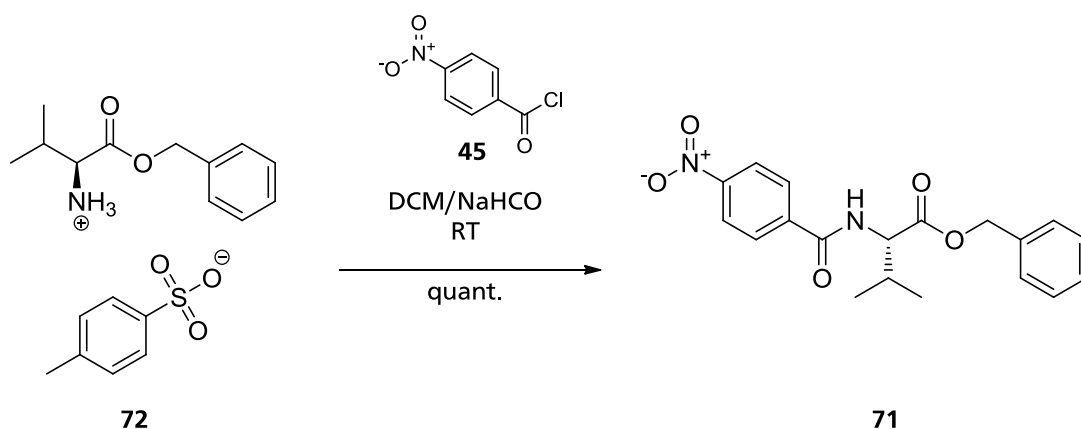


Schema 4-17: *S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)-valinbenzylester **70** als Resultat der Kombination der besten Eigenschaften der Monomere **57** und **64**.

Die Synthese von Monomer **70** wurde prinzipiell der neu entwickelten Sequenz folgend durchgeführt. Lediglich der Reduktionsschritt musste angepasst werden, da Benzylester in Gegenwart von Wasserstoff an Palladium auf Aktivkohle nicht stabil sind.^[108]

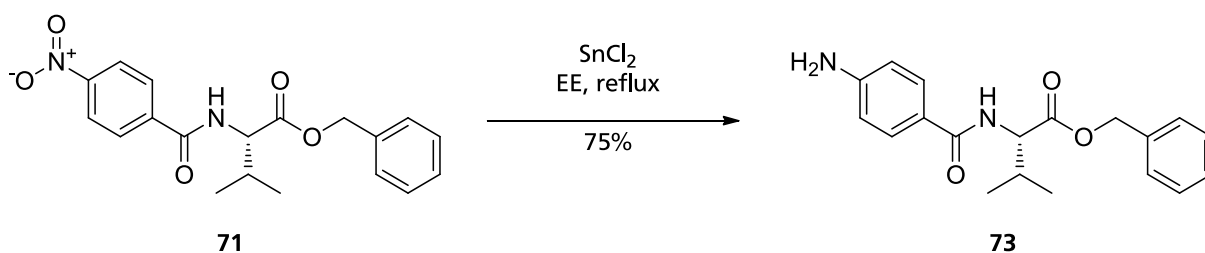
Die Synthese von Nitrobenzoylamid **71** wurde in gewohnt exzellenter Ausbeute durch die Reaktion von Valinbenzylesterammoniumtosylat **72** mit Nitrobenzoylchlorid **45**

unter Schotten-Baumann-Bedingungen realisiert. Der Drehwert wurde zu $[\alpha]_{589}^{20} = 0.38$ ($c = 1.04$, CHCl_3) bestimmt.



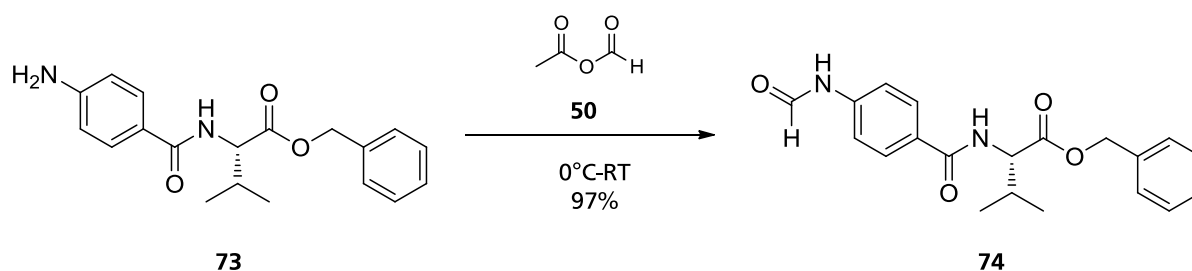
Schema 4-18: Nitrobenzoylamid **71** durch Reaktion von Valinbenzylesterammoniumtosylat **72** mit Nitrobenzoylchlorid **45** unter Schotten-Baumann-Bedingungen in quantitativer Ausbeute.

Die Reduktion der Nitrogruppe in Nitrobenzoylamid **71** wurde mit SnCl_2 in Ethylacetat entsprechend der von Bellamy *et al.* beschriebenen Methode durchgeführt.^[109] Dieses Protokoll wurde zum Erhalt des Benzylrestes gewählt, der mit Wasserstoff an Palladium auf Aktivkohle abgespalten wird. Wie in Schema 4-19 gezeigt, wird *S*-*N*-(4-Aminobenzoyl)valinbenzylester **73** nach wässriger Aufarbeitung in 75% Ausbeute erhalten. Der Drehwert wurde zu $[\alpha]_{589}^{20} = 35.25$ ($c = 1.01$, CHCl_3) bestimmt.



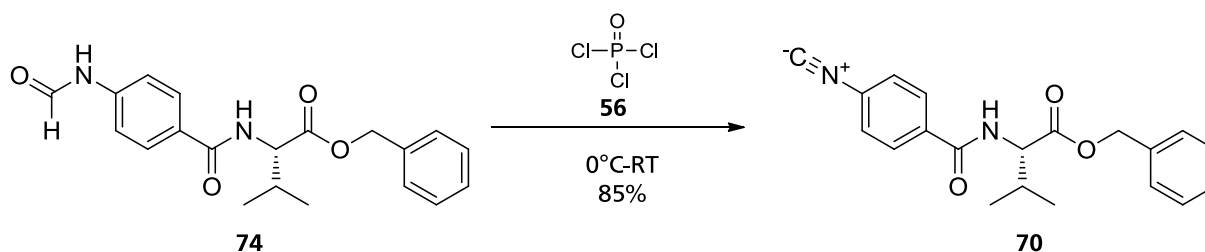
Schema 4-19: Zinn(II)chlorid-vermittelte Reduktion von Nitrobenzoylamid **71** zu Amin **73**.^[109]

Aus der Formylierung des Amins **73** mit AFA **50** konnte das Formamid **74** in 97% Ausbeute nach einfacher Filtration des ausgefallenen Produkts erhalten werden. Die Reaktion ist in Schema 4-20 dargestellt. Formamid **74** zeigte einen Drehwert von $[\alpha]_{589}^{20} = 77.10$ ($c = 1.04$, CHCl_3).



Schema 4-20: Formylierung von Amin **73** zu Formamid **74** mit AFA **50**.

Monomer **70** wurde durch abschließende Dehydratisierung von **74** nach dem Ugi-Protokoll mit POCl_3 **56** und anschließender chromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 85% erhalten.^[73] Der Drehwert von Monomer **70** beträgt $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 41.71$ ($c = 0.93$, CHCl_3).



Schema 4-21: Dehydratisierung von **74** zu Monomer **70** nach dem Ugi-Protokoll.^[73]

Die Gesamtausbeute von Monomer **70** im Verlauf der vierstufigen Synthese beträgt, ausgehend von Valinbenzylesterammoniumtosylat **72**, 62%. Damit ist sie mehr als doppelt so hoch wie die der Synthese von Isocyanid **64**. Da für den Ausbeuteverlust gegenüber den Monomeren **30** und **57** in erster Linie der an dieser Stelle gewählte Reduktionsschritt verantwortlich gemacht werden muss, kann die angepasste Synthesesequenz zu Monomer **70** als erfolgreich bezeichnet werden.

In Abbildung 4-6 sind alle Isocyanidmonomere, die in dieser Arbeit synthetisiert, polymerisiert und als Mesogene in flüssigkristallinen *Alignmentphasen* eingesetzt wurden, zusammen mit den erzielten Gesamtausbeuten über die vier Stufen der Synthese, Amidbildung, Reduktion, Formylierung und Dehydratisierung, vergleichend gegenüber gestellt. Zusätzlich ist für die literaturbekannten Monomer **30** und **64** die publizierte Ausbeute ebenfalls über diese vier Stufen angegeben. Die auf Valin **91** basierenden Monomere **57** und **70** wurden im Rahmen dieser Arbeit zuerst synthetisiert und sind deswegen mit dem Attribut „neu“ bezeichnet.

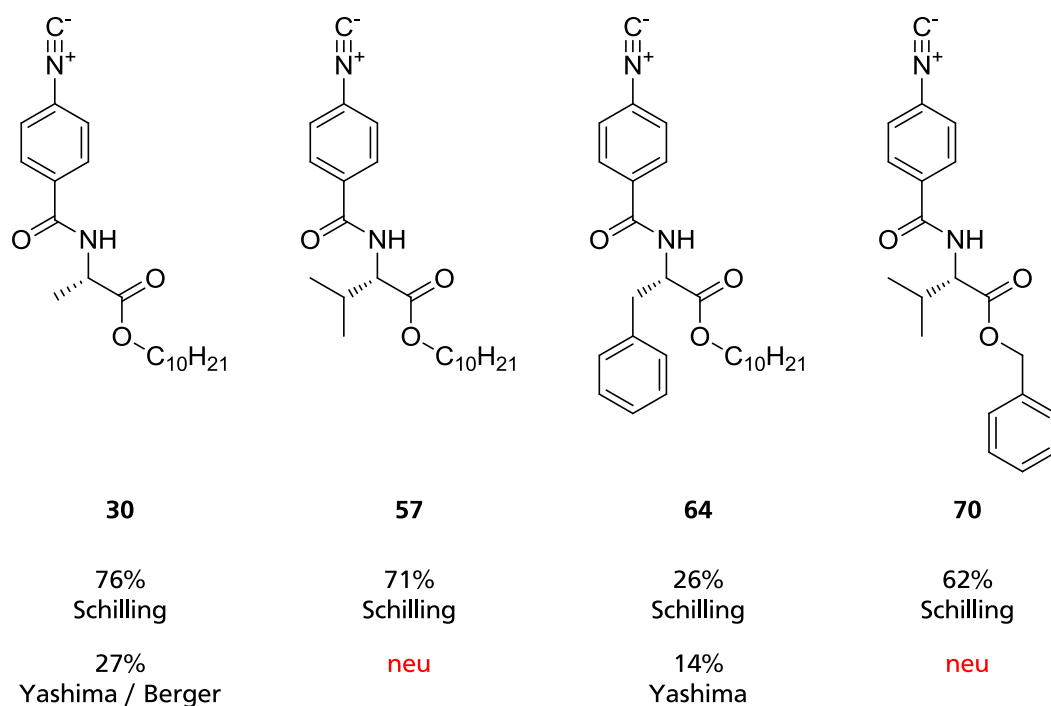


Abbildung 4-6: Phenylisocyanide **30**, **57**, **64** und **70**. Gezeigt sind alle in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Monomere mit Estern unfunktionalisierter Alkohole. Das Enantiomer *ent*-**30** ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Werte unter den Strukturen stellen die Ausbeute über die letzten vier Schritte der Synthese dar. Vergleichend sind die publizierten Ausbeuten aufgezeigt. **57** und **70** sind im Rahmen dieser Arbeit zuerst synthetisiert worden und deswegen mit „neu“ bezeichnet.

Aufbauend auf diesen Syntheserfolgen, von unfunktionalisierten Phenylisocyaniden, sollten Phenylisocyanide als Basis von SAG-Medien eingesetzt werden. Die Gele sollten durch Diels-Alder Reaktionen quervernetzt werden. Im folgenden Abschnitt sind die Planung der Synthese des erforderlichen Phenylisocyanids skizziert und die Ergebnisse der Synthese zusammengefasst.

4.2.5 Synthese von *R*-N-(p-Isocyanobenzoyl-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)undecylester 75

Zur Vereinfachung der Probenpräparation in SAG-Medien sollte ein Gel hergestellt werden, das durch polymeranaloge Reaktion im NMR-Röhrchen quervernetzt werden kann. Dies erlaubt eine einfache Homogenisierung vor der Quervernetzung, gefolgt vom anisotropen Quellen des Mediums. Hierfür kommt die in Kapitel 0 beschriebene Diels-Alder-Reaktion als thermoreversible Quervernetzungsreaktionen in Frage. Grundlegend muss entschieden werden, ob die helikal chiralen Polyisocyanide Diene oder Dienophile in ihren Seitenketten präsentieren. Wegen der kommerziellen Verfügbarkeit von Bisdienophilen wie z.B. Di-(p-maleimido)-phenylmethan **24** fiel die Wahl in der vorliegenden Arbeit auf Polyisocyanide mit Dien-funktionalisierten Seitenketten.

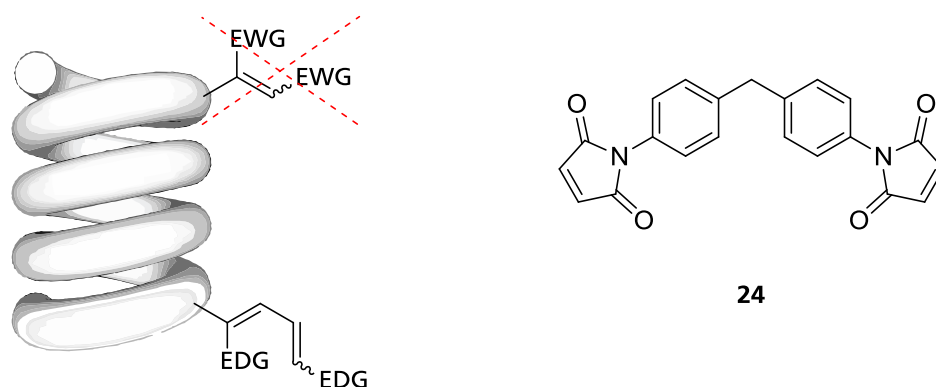


Abbildung 4-7: Helikal chiraler Grundkörper, der angedeutet Diene oder Dienophile in seinen Seitenketten präsentiert und Di-(p-maleimido)-phenylmethan **24**, ein kommerziell verfügbares Bisdienophil, das die Entscheidung zugunsten von Dienen am Polymer beeinflusste. Durch die roten gestrichelten Linien ist die Auswahl angedeutet.

Die thermoreversible Reaktion sollte unbedingt bei nur geringfügig erhöhter Temperatur ablaufen, um die Gelbildung unter möglichst schonenden Bedingungen zu realisieren. Diese Anforderung kann durch den Einsatz von Furanderivaten als Diene erfüllt werden.^[87]

Soll ein reversibel quervernetzbares Polymergel sinnvoll als orientierendes Medium einzusetzen sein, so muss der Quervernetzungsgrad gering sein.^[19d] Hierzu muss ein lineares Copolymer mit einem hohen Anteil unfunktionalisierter Seitenketten und einem geringen Anteil an Dienseitenketten vorliegen.

Es ist in Frage zu stellen, ob ein Copolymer aus Monomeren, die Decylesterseitenketten besitzen, und Monomeren Furfurylester oder -amide in den Seitenketten präsentieren aus strukturellen Gründen in der Lage ist zu Gelen quervernetzt zu werden. Vielmehr

ist davon auszugehen, dass die Furfuryleinheiten in den Decylesterseitenketten unerreichbar verborgen werden.

Deswegen wurde entschieden, die Diensubstituenten durch einen Spacer mit der Aminosäure zu verbinden. So sollten die Furfurylgruppen außerhalb der Decylesterseitenketten präsentiert sein. In Abbildung 4-8 ist ein solches Monomer stilisiert dargestellt.

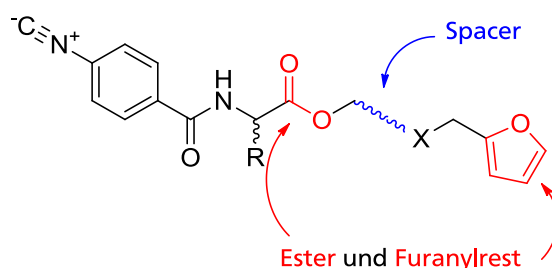


Abbildung 4-8: Stilisierte Darstellung eines Phenylisocyanidmonomers, das zur DA-Quervernetzung mit einem Furfurylsubstituenten funktionalisiert ist. Der geforderte Abstandshalter ist blau eingefärbt. In rot sind die funktionellen Gruppe abgebildet, deren gleichzeitige Anwesenheit eine Überarbeitung des Syntheseprotokolls für Arylisocyanide in dieser Arbeit erforderten.

Um in einem Phenylisocyanidmonomer, das auf einem Aminosäureester aufbaut, eine Furfurylgruppe mit einem solchen Spacer zu installieren, wurden während der Synthesesequenz in dieser Arbeit bis hierhin nicht benötigte Protokolle eingesetzt.

Die mangelnde Stabilität von Furanderivaten unter sauren Bedingungen, z.B. bei der Fischer-Veresterung, erfordert es, die Diene auf alternativen Wegen zu installieren. Um die entsprechende Seitenkettenfunktionalität zu erhalten wurde 11-Bromundecanol **77** mit D-Alanin *ent*-**76**, wie gehabt, sauer katalysiert verestert. Alaninester **78** wurde mit dem ebenfalls bereits angewandten Protokoll der Reaktion mit Nitrobenzoylchlorid **45** unter Schotten-Baumann-Bedingungen zum Amid **79** umgesetzt. Furanylsubstituenten sind mit dem Protokoll der Kupfer-I-vermittelten Azid-Alkin-Kupplung ("copper mediated azide alkyne coupling", CuAAC) kompatibel und lassen sich so unter milden Bedingungen installieren.^[110]

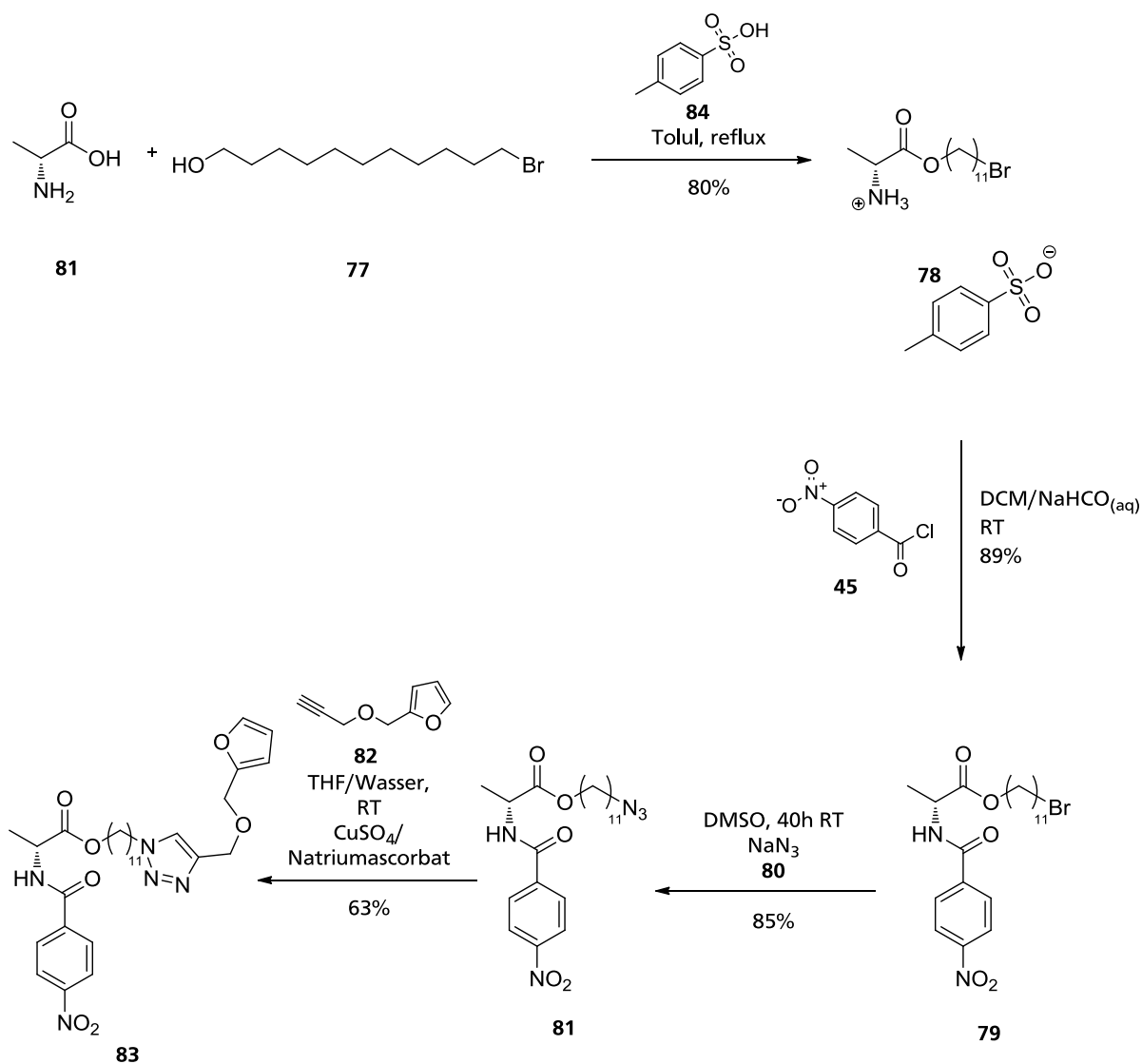
Aus Arbeiten der Arbeitsgruppe von Cornelissen ist ferner bekannt, dass Polyisocyanide mit dem Reaktionsprotokoll der CuAAC kompatibel sind.^[111]

Also wurde der Bromidsubstituent am Ende der Kohlenwasserstoffkette von Amid **79** nukleophil mit Natriumazid **80** substituiert.^[110]

Das elementaranalysenrein erhaltene Nitrobenzoylamid **79** kann, wie in Schema 4-22 gezeigt, in DMSO gelöst und dann bei RT über 40 Stunden mit NaN_3 zur Reaktion

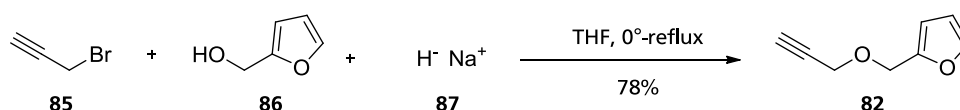
gebracht werden.^[112] Der Azidoester **81** wird in guter Ausbeute mit einem Drehwert von $[\alpha]_{589}^{20} = -29.20$ ($c = 1.24$, CHCl_3) erhalten.

Amid **81** und Furfurylpropargylether **82** wurden anschließend Kuper-1-vermittelt zum dienfunktionalisierten Nitrobenzoylamid **83** umgesetzt.^[110] **83** wurde in einer Ausbeute von 63% erhalten und ein Drehwert von $[\alpha]_{589}^{20} = -19.23$ ($c = 1.04$, CHCl_3) gemessen.



Schema 4-22: Synthesesequenz von *R*-Alanin **76** über vier Stufen zum Dien **83**.

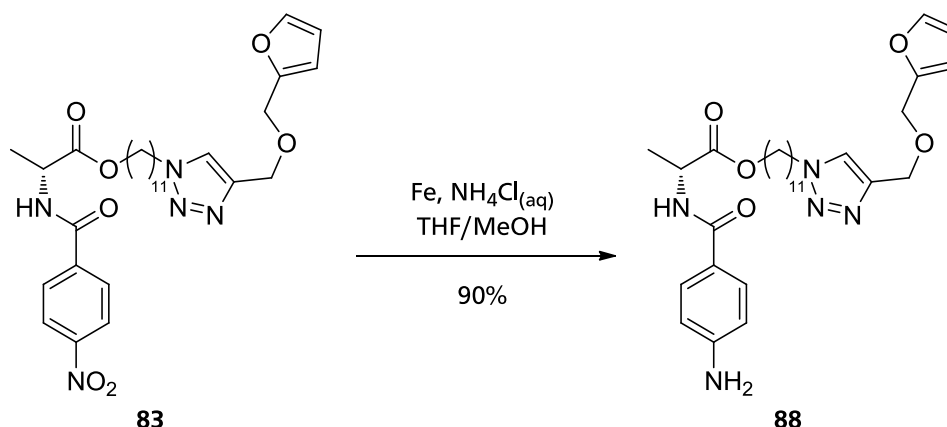
Das für die CuAAC-Reaktion erforderliche Alkin **82** wurde durch $\text{S}_\text{N}2$ an Propargylbromid **85** synthetisiert.^[113]



Schema 4-23: Synthese von Furfurylpropargylether **82** aus Furfurylalkohol **86** und Propargylbromid **85**.^[113]

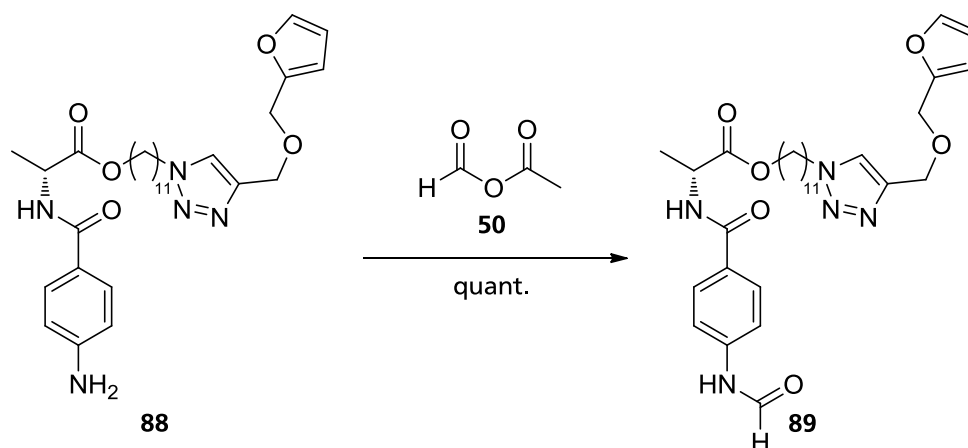
Das übliche Protokoll zur Reduktion von Nitroaromaten zu den Anilinderivaten durch Wasserstoff an Palladium auf Aktivkohle verbietet sich selbstverständlich am Dien **83**, weil hierbei alle nicht aromatischen Doppelbindungen der Verbindung ebenfalls hydriert würden.^[90]

Die an Benzylester **71** erfolgreich durchgeführte Reduktion mit Zinn-(II)-chlorid wurde wegen dem lewissauren Charakter von SnCl_2 ebenfalls ausgeschlossen.^[109] Stattdessen wurde auf die Kombination von elementarem Eisen in wässriger Ammoniumchloridlösung mit Methanol und THF zur Löslichkeitsvermittlung zurückgegriffen.^[114]



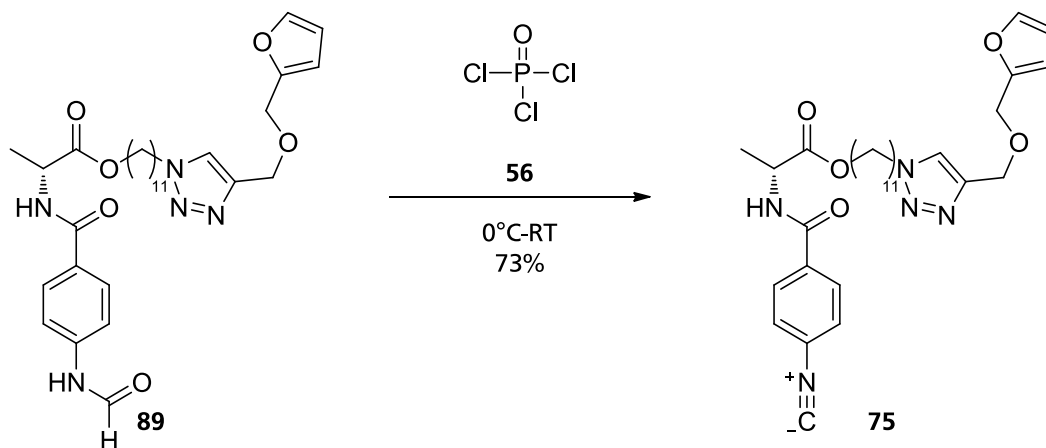
Schema 4-24: Reduktion des Nitroaromaten **83** zum Anilinderivat **88** unter Erhalt des Furanylsubstituenten.^[114]

Das Amin **88** wird in 90% Ausbeute erhalten und im Folgeschritt quantitativ mit AFA **50** zum Formamid **89** umgesetzt.^[103a, 114] Der Drehwert von **88** betrug $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 41.24$ ($c = 1.14$, CHCl_3) und der von **89** $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 26.23$ ($c = 1.08$, CHCl_3).



Schema 4-25: Formylierung von **88** mit dem gemischten Anhydrid aus Ameisensäure und Essigsäure **50**.^[103a]

Das Isocyanid **75** kann in 73% Ausbeute aus der Dehydratisierung mit POCl_3 **56** isoliert werden.^[73] Die Substanz hat einen Drehwert von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 19.21$ ($c = 1.01$, CHCl_3).



Schema 4-26: Synthese von Isocyanid **75** durch Dehydratisierung von Formamid **89** unter Ugi-Bedingungen.^[73]

Zu beachten gilt, dass die Substrate ab der Synthese des Azidoesters **81** nicht mehr elementaranalysenrein erhalten werden konnten. Die Charakterisierung erfolgte in diesen Fällen mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie kombiniert mit Infrarot- und NMR-Spektroskopie. Die Reinheit von Monomer **75** wurde, basierend auf NMR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie, für ausreichend zur Polymerisation erachtet. In Abbildung 4-9 ist ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Monomer **75** gezeigt, das an einer Portion des Materials aufgenommen wurde, das anschließend polymerisiert wurde.

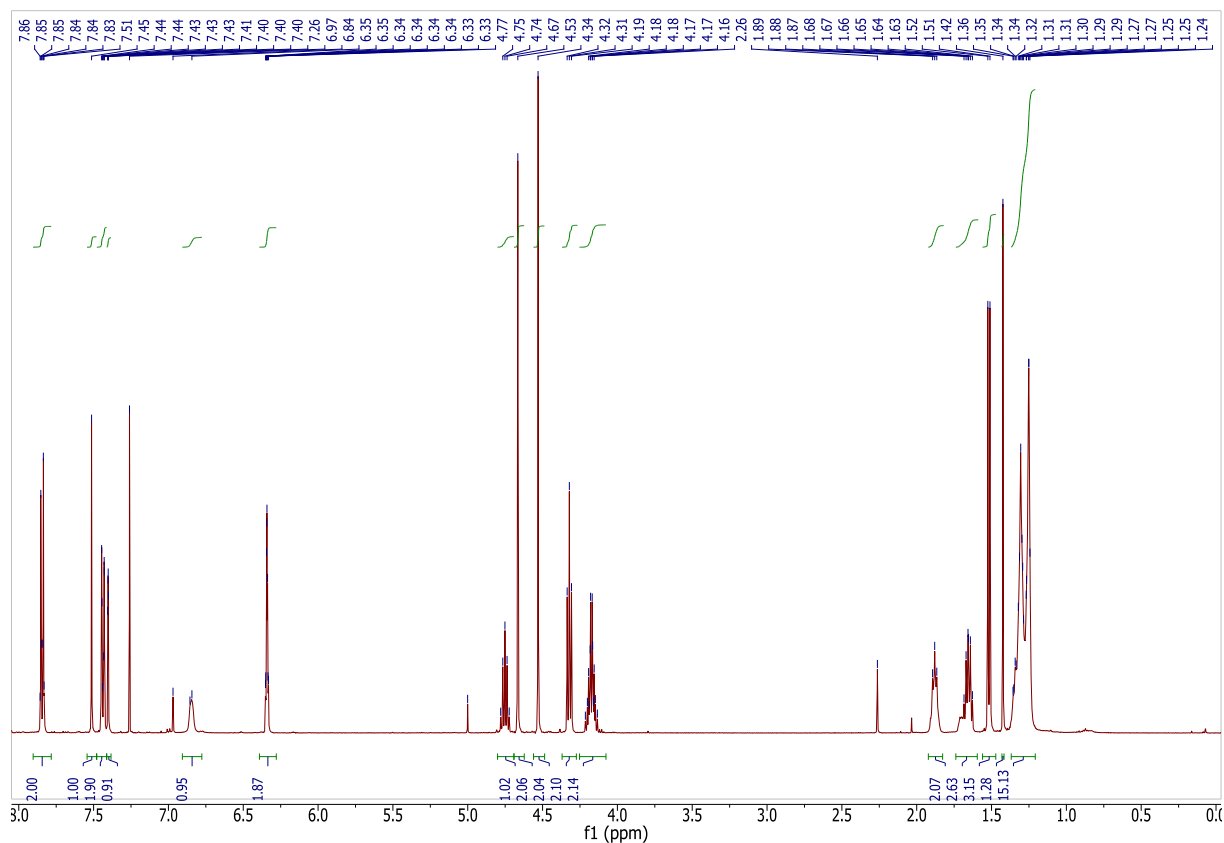


Abbildung 4-9: ^1H -NMR-Spektrum von Monomer **75** in CDCl_3 . In diesem Zustand wurde Monomer **75** in der vorliegenden Arbeit polymerisiert.

Das Isocyanid **75** wurde nach der Synthese Ni-(II)-vermittelt zum Homopolymer, bzw. mit *ent*-**30** zum Copolymer mit verschiedenen Anteilen an Diensubstituenten umgesetzt.^[90]

4.2.6 Polymerisation von Phenylisocyaniden

Von den literaturbekannten Initiatorsystemen zur Polymerisation von Isocyaniden beschreiben Yashima *et al.* nur den Einsatz von $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in Ethanol. Mit diesem Initiatorsystem polymerisierten sie unter anderem N-(4-Isocyanobenzoyl)-alanindecylester **30** und N-(4-Isocyanobenzoyl)-phenylalanindecylester **64** in polaren und unpolaren Lösemitteln, bei RT und erhöhter Temperatur. Dabei erzielten sie die höchsten Molekulargewichte in THF bei RT.^[59, 90, 107]

In der vorliegenden Arbeit wurde daher ausschließlich dieses System zur Polymerisation von Isocyaniden verwendet. 1991 berichteten Novak *et al.* über den Einfluss von Luft auf die Polymerisation von Isocyaniden mit Ni^{2+} .^[78] Hierbei wurde mittels EPR-Spektroskopie nachgewiesen, dass Isocyanide Ni^{2+} zu Ni^{1+} reduzieren. Diese Spezies ist zwar ebenfalls zur Polymerisation fähig, allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich verlangsamt. Wird Luft zur Oxidation von Ni^{1+} zu Ni^{2+} zur Verfügung gestellt, so verläuft die Polymerisation der Isocyanidmonomere deutlich schneller. Yashima *et al.* polymerisierten ausschließlich unter streng inerten Bedingungen. In der vorliegenden Arbeit wurde vergleichend an Monomer **30** untersucht, ob ein Einfluss auf die Polymereigenschaften der hier erforschten Polyphenylisocyanide in Abhängigkeit des Luftausschlusses bei der Polymerisation festzustellen ist.

Als Einflussgröße wurde die Reaktionsdauer variiert. Außerdem wurden Versuche unternommen die Polymerisation bei höheren Monomerkonzentrationen, als von Yashima *et al.* berichtet, durchzuführen.^[90] Zur Inertisierung wurden alle eingesetzten Apparaturen entweder mit einem Bunsenbrenner oder einem Heißluftgebläse im Drehschieberpumpenvakuum ausgeheizt. Ersatzweise wurden die Reaktoren über Nacht bei 140°C im Trockenschrank bei Normaldruck gelagert, entnommen und direkt heiß in die *Glovebox* eingeschleust. Bei den im Abzug durchgeführten Polymerisationen kam frisch absolutiertes THF als Lösemittel zum Einsatz. In der *Glovebox* wurde alternativ über Molsieb in Septenflaschen gelagertes THF verwendet. Alle Operationen wurden für die beschriebenen Fälle unter Schutzgasatmosphäre und Ausschluss von Wasser und Luft durchgeführt.

Gegensätzlich hierzu wurden Polymerisationsansätze ohne Inertisierung der Reaktoren unter Luftatmosphäre durchgeführt. In diesen Versuchen kam THF der Qualität p.A.,

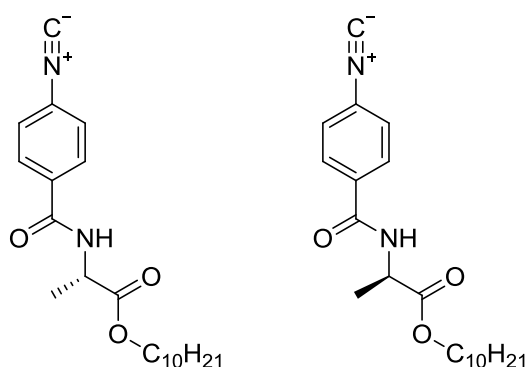
stabilisiert mit Butylhydroxytoluol (BHT) **90**, zum Einsatz. Da jeweils THF mit identischer Qualität aus frisch geöffneten Gebinden eingesetzt wurde, werden diese Versuche als vergleichbar betrachtet.

Alle Polymere wurden zunächst unmittelbar nach der jeweiligen Polymerisation charakterisiert. Es handelt sich hier also um nicht annealte Polymeren.

Die Ergebnisse an annealten Polymeren werden gesondert in Kapitel 4.2.6.1 behandelt.

Die Ergebnisse der Polymerisation der Monomeren **30** und *ent-30*, mit Alanindecylesterseitenketten, sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Als Kenngröße für das Molekulargewicht der Polymere wurde jeweils das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) aus den GPC-Chromatogrammen gewählt. Wegen der sehr ähnlichen Polydispersitätsindizes ist so ein schneller Vergleich der einzelnen Ergebnisse einfach möglich. Die farblich hervorgehobene Zeile markiert das Experiment unter Luftatmosphäre. Die Polymerisation von *ent-30* ist in der untersten Zeile der Tabelle aufgelistet.

Tabelle 4-3: Ergebnisse der Polymerisation der Phenylisocyanidmonomere **30** und *ent*-**30**, die Alanindecylesterseitenketten präsentieren. Alle Polymerisationen wurden in THF bei RT in der benannten Konzentration durchgeführt. Es wurde in allen Fällen mit NiCl₂ [0.1 M in Ethanol], initiiert.



30

ent-**30**

Exp.#	c(Monomer) [mmol/mL]	Dauer [h]	Mn 10 ⁶ g/mol*	PDI	Ausbeute [%]
JMS-174	0.1	20.0	0.6	2.05	88
JMS-183	0.3	63.5	0.4	2.70	80
JMS-238	0.1	405.5	2.7	1.5	77
JMS-239	0.1	24.5	0.4	1.99	70
JMS-287	0.1	23.5	0.5	2.05	99
JMS-290	0.3	26.5	0.3	1.78	98
JMS-297	0.3	39.0	0.3	1.93	93
JMS-360	0.1	20.0	0.4	2.60	93
JMS-361	0.1	43.0	1.3	3.41	76
JMS-411 ^c	0.1	64.5	0.4	1.90	96
JMS-KB-16 ^d	0.1	39.0	0.7	2.18	89

a) Polymer wurde umgehend und vollständig thermisch annealt; b) Polymer wurde unter sauren Bedingungen thermisch annealt; c) Polymerisation wurde unter Luft durchgeführt; d) als Monomer kam *ent*-**30** zum Einsatz. *Das angegebene Molekulargewicht entspricht dem Polystyrolstandard mit einem, dem vermessenen Polymer entsprechenden hydrodynamischen Volumen.

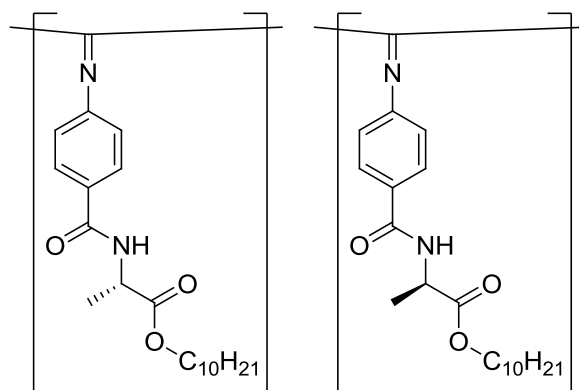
Aus den in Tabelle 4-3 zusammengefassten Ergebnissen zur Polymerisation von **30** und *ent*-**30** kann der Schluss gezogen werden, dass die Polymerisation von Phenylisocyaniden in THF bedenkenlos unter Luftatmosphäre durchgeführt werden kann. Wie zu erkennen ist, sind die Eigenschaften des Polymers aus dem Experiment

JMS-411, mit hoher Ausbeute bei hohem Molekulargewicht und engem PDI, besser als die der übrigen Polymere aus Experimenten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Die verlängerte Reaktionszeit im Experiment JMS-411 rührt in diesem Fall daher, dass eine Reaktionskontrolle hinsichtlich des Monomerumsatzes einfach dünnschichtchromatographisch aus der Reaktionsmischung durchführbar ist. Die Reaktion wurde deswegen kontrolliert bis zum vollständigen Umsatz laufen gelassen. Alle übrigen Polymerisationen wurden nicht kontrolliert, um etwaige Abbruchreaktionen durch eindringende Feuchtigkeit zu vermeiden. Es wurde stattdessen mindestens die von Yashima *et al.* beschriebene Polymerisationsdauer eingehalten.^[90]

In den Experimenten, die unter inerten Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, jedoch zu JMS-411 vergleichbare Ausbeuten und Molekulargewichte lieferten, ist nicht auszuschließen, dass während der Reaktion, trotz sorgfältiger Inertisierung, Luft und Feuchtigkeit im Reaktor vorhanden waren. Die Ergebnisse aus beispielsweise den Experimenten JMS-287 und 361 sind also tendenziell solchen Polymerisationen zuzuordnen, die unter Luftatmosphäre durchgeführt wurden.

Besonders ungeeignet sind die Produkte der Polymerisationen, die bei erhöhter Monomerkonzentration durchgeführt wurden. Obwohl die Ausbeuten konzentrationsunabhängig hoch waren, lieferten die Experimente JMS-183, 290 und 297 jeweils Polymere mit Molekulargewichten, die um ca. 50% niedriger liegen, als für Polymerisationen bei einer Monomerkonzentration von 0.1 mmol/mL erzielt werden konnte. Diese Polymere mit niedrigerem Molekulargewicht erfüllen nicht den Anspruch, durch eine größtmögliche Kettenlänge die Persistenzlänge des Polymerrückgrats unbedingt zu überschreiten. Obwohl die Polymereigenschaften aus dem Versuch JMS-238 bemerkenswert sind, ist die Reaktionszeit von beinahe 2.5 Wochen im Vergleich zu den anderen Polymerisationen inakzeptabel lang. Außerdem fällt der Ausbeuteverlust mit 77% gegenüber den durchschnittlich erzielten 87% auf. Die Werte der optischen Rotation der verschiedenen *poly-30*, bzw. *poly-ent-30*, stellen sich im Anschluss an die Polymerisation, wie in Tabelle 4-4 zusammengefasst, dar.

Tabelle 4-4: $[\alpha]_d^{20}$ ausgewählter Vertreter von **poly-30** aus Tabelle 4-3 unmittelbar nach der Polymerisation.



poly-30

poly-ent-30

Polymer	Exp.#; Methode	c	589nm	578nm	546nm
poly-30	JMS-297; inert, c(Monomer)=0.3	0.96	-21.60	-23.36	-26.58
poly-30	JMS-361 inert, c(Monomer)=0.1	0.98	-129.27	-138.60	-174.88
poly-30	JMS-411 Luft, c(Monomer)=0.1	1.19	-108.68	-117.19	-147.09
poly-ent-30	JMS-KB-16 inert, c(Monomer)=0.1	0.85	149.88	161.01	202.58

Es ist je ein Vertreter der unterschiedlichen Methoden der Polymerisation von **poly-30** in Tabelle 4-3 ausgewählt.

Vergleichend hierzu berichten Yashima *et al.* $[\alpha]_D^{25} = -59.0$ in Chloroform.^[90] Berger *et al.* äußern sich nicht über die optische Rotation des Polymers.^[49a] Die großen Unterschiede der Werte der optischen Rotation der einzelnen Polymere zeigt klar, dass die Konzentrationserhöhung der Monomere in der Reaktionslösung ungünstig für die Polymereigenschaften ist.

Exemplarisch sind in Abbildung 4-10 das CD- und das UV-/Vis-Spektrum des Polymers aus JMS-361 gezeigt. Die Spektren sind von der Lage der Peaks her in guter Übereinstimmung mit den publizierten Werten.^[90, 107] Die Spektren in Abbildung 4-10 sind für alle **poly-30** aus Tabelle 4-3 repräsentativ. Das Signal zu Rauschen Verhältnis der CD-Spektren wird nach dem thermischen Annealing der Polymere sichtbar besser.

In Kapitel 4.2.6.1 wird auf diese Behandlung der Polymere und deren Ergebnisse eingegangen.

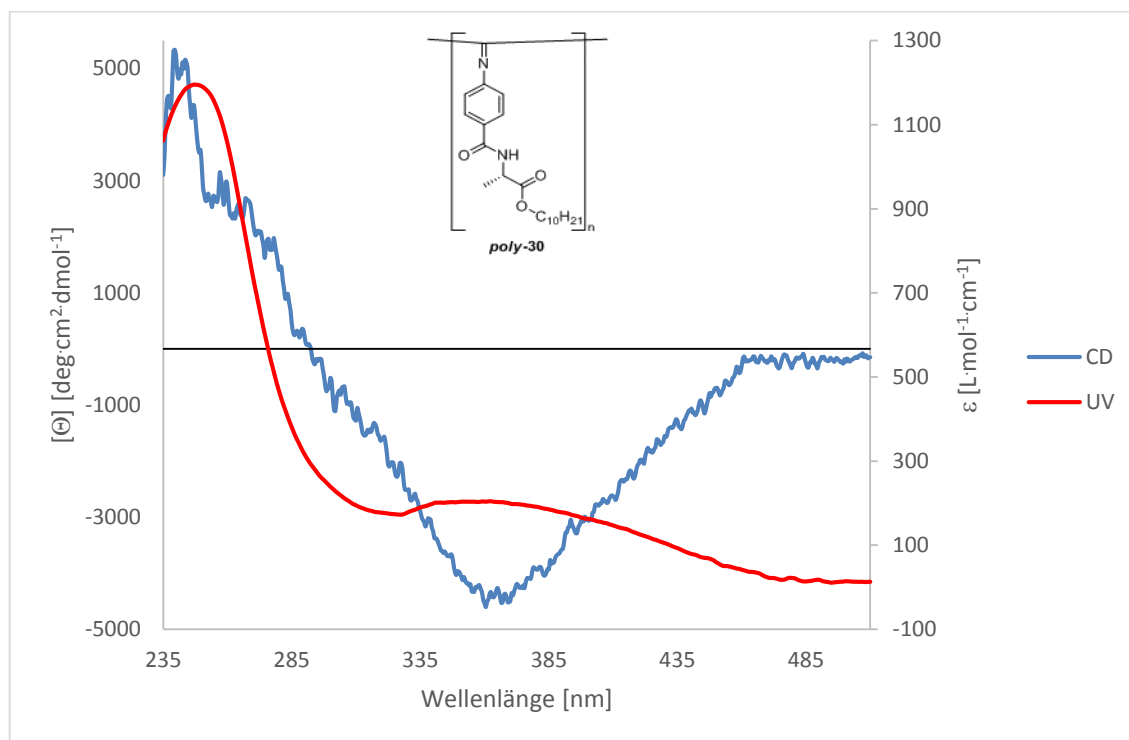


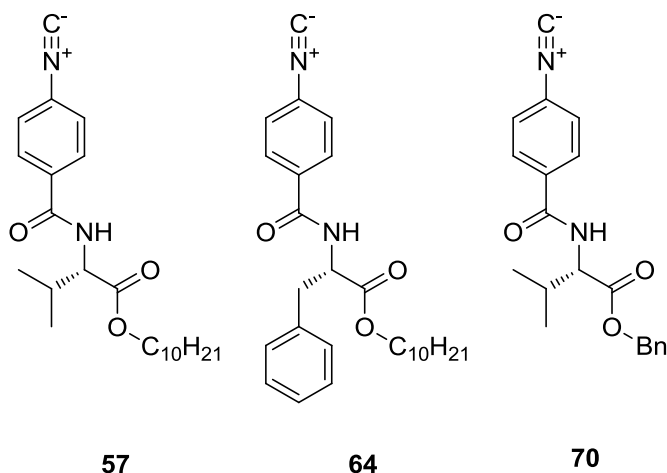
Abbildung 4-10 CD- und UV- /Vis-Spektrum von *poly-30* mit $M_n = 1.3 \cdot 10^6$ g/mol und PDI = 3.41 in Dichlormethan. Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $3.3 \cdot 10^{-6}$ mol/L in einer 1mm Küvette bei 20°C mit 10 Akkumulationen aufgezeichnet.

Die Polymerisationen der auf L-Valin **91** und L-Phenylalanin **92** basierenden Monomere **57**, **64** und **70** wurden wegen der deutlichen Vereinfachung ausschließlich unter Luftatmosphäre durchgeführt. Wegen der deutlich verringerten Molekulargewichte bei Polymerisationen von **30** bei Monomerkonzentrationen von 0.3 mmol/mL wurde die Konzentration der drei abgeleiteten Monomere **57**, **64** und **70** in den durchgeführten Polymerisationen jeweils auf 0.1 mmol/mL eingestellt.

Die Ergebnisse dieser Polymerisationen sind in Tabelle 4-5 zusammengestellt.

Tabelle 4-5:

Ergebnisse der Polymerisation der auf L-Valin **91** bzw. L-Phenylalanin **92** basierenden Phenylisocyanidmonomere **57**, **64** und **70**. Alle Polymerisationen wurden in THF an Luftatmosphäre durchgeführt und mit NiCl_2 [0.1M in Ethanol] initiiert.



Monomer	Exp.#	Dauer [h]	Mn 10 ⁶ g/mol*	PDI	Ausbeute [%]
64	JMS-417	92.0	1.2	1.56	92
57	JMS-418	92.0	0.2	2.86	85
70	JMS-424	67.5	1.0	2.17	92

*Das angegebene Molekulargewicht entspricht dem Polystyrolstandard mit einem, dem vermessenen Polymer entsprechenden hydrodynamischen Volumen.

Die scheinbar dramatisch unterschiedlichen Molekulargewichte sind offenbar durch die zusätzlichen, in den jeweiligen Seitenketten präsentierten, Arylsubstituenten hervorgerufen. Nicht auszuschließen ist, dass die hydrodynamischen Volumina von *poly-64* und *poly-70* gerade wegen dieser Substituenten drastisch größer sind, als die von *poly-57* und *poly-30*. Der einfache Rückschluss, dass es sich bei *poly-64* und *poly-70* um Polymere mit deutlich höherem Molekulargewicht handelt ist nicht erlaubt. Allerdings kann ein hoher Wert für das hydrodynamische Volumen auch ein erster Hinweis auf große Persistenzlängen sein. In Tabelle 4-6 sind die Werte der optischen Rotation der Polymere aus Tabelle 4-5 zusammengefasst.

Tabelle 4-6: $[\alpha]_D^{20}$ der Polymere in Tabelle 4-5.

	poly-57	poly-64	poly-70	
Polymer	c	589nm	578nm	546nm
poly-64	1,08	95,47	104,44	140,30
poly-57	1,14	-96,35	-103,83	-132,25
poly-70	0,94	282,02	294,01	400,74

Für nicht thermisch behandeltes **poly-64**, das ebenfalls bei RT in THF polymerisiert wurde, berichten Yashima *et al.* $[\alpha]_D^{25} = +364.0$ in Chloroform.^[107] Die deutliche Abweichung des, in der vorliegenden Arbeit berichteten, Wertes von der Literatur ist nicht ohne weiteres zu erklären. Ein geeigneteres Mittel zum Vergleich der Daten ist das CD-Spektrum.

In Abbildung 4-11, Abbildung 4-12 bzw. Abbildung 4-13 ist das CD- und das zugehörige UV-/ Vis-Spektrum für **poly-57**, **poly-64** und **poly-70** aufgearbeitet. Hiermit ist jeweils der helikale Charakter des Polymers bewiesen.

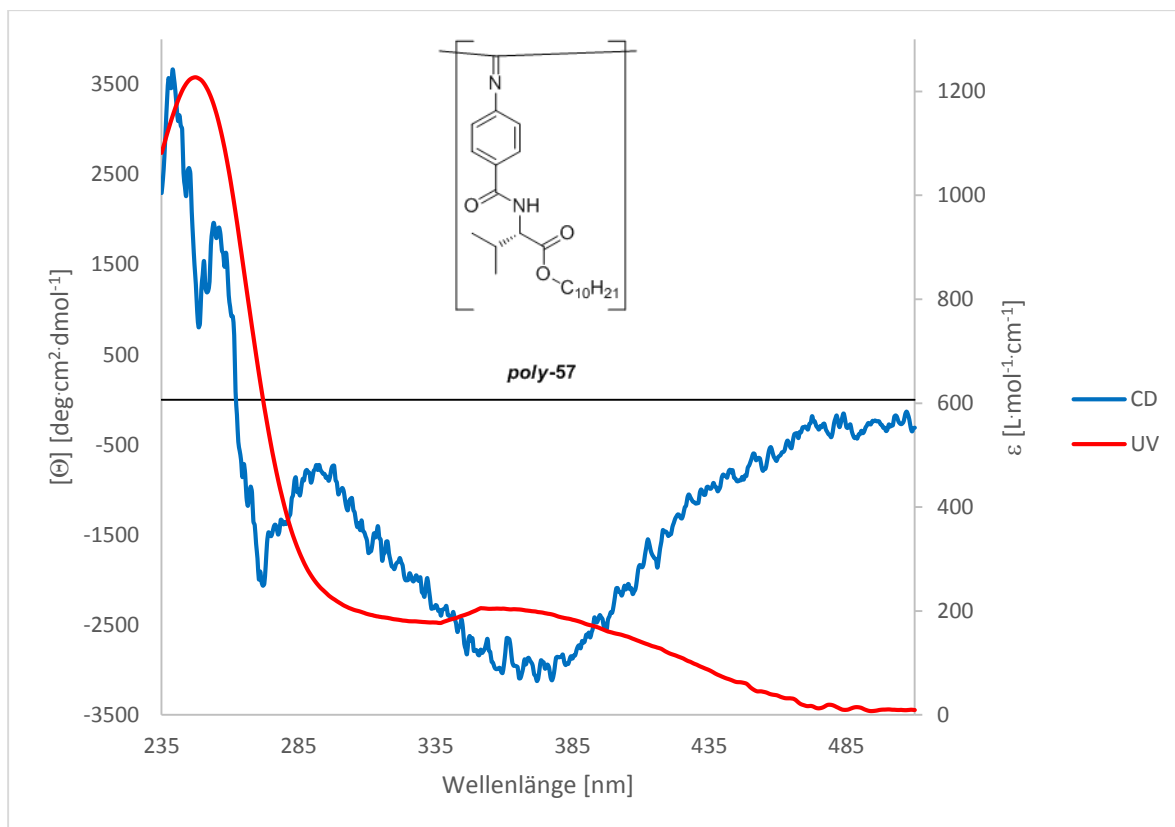


Abbildung 4-11: CD- und UV- /Vis-Spektrum von *poly-57*, s. Tabelle 4-5, in Dichlormethan. Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $4.1 \cdot 10^{-5}$ mol/L in einer 1mm Küvette bei 20°C mit 10 Akkumulationen aufgezeichnet.

poly-64 ist das einzige publizierte Polyphenylisocyanid aus der Gruppe der Polymere, die nach den Arbeiten am Alanin-basierten *poly-30* synthetisiert und untersucht wurden.^[107] Die Lage und das Vorzeichen des Cotton-Effekts in Abbildung 4-12 ist vergleichbar mit dem publizierten Spektrum.

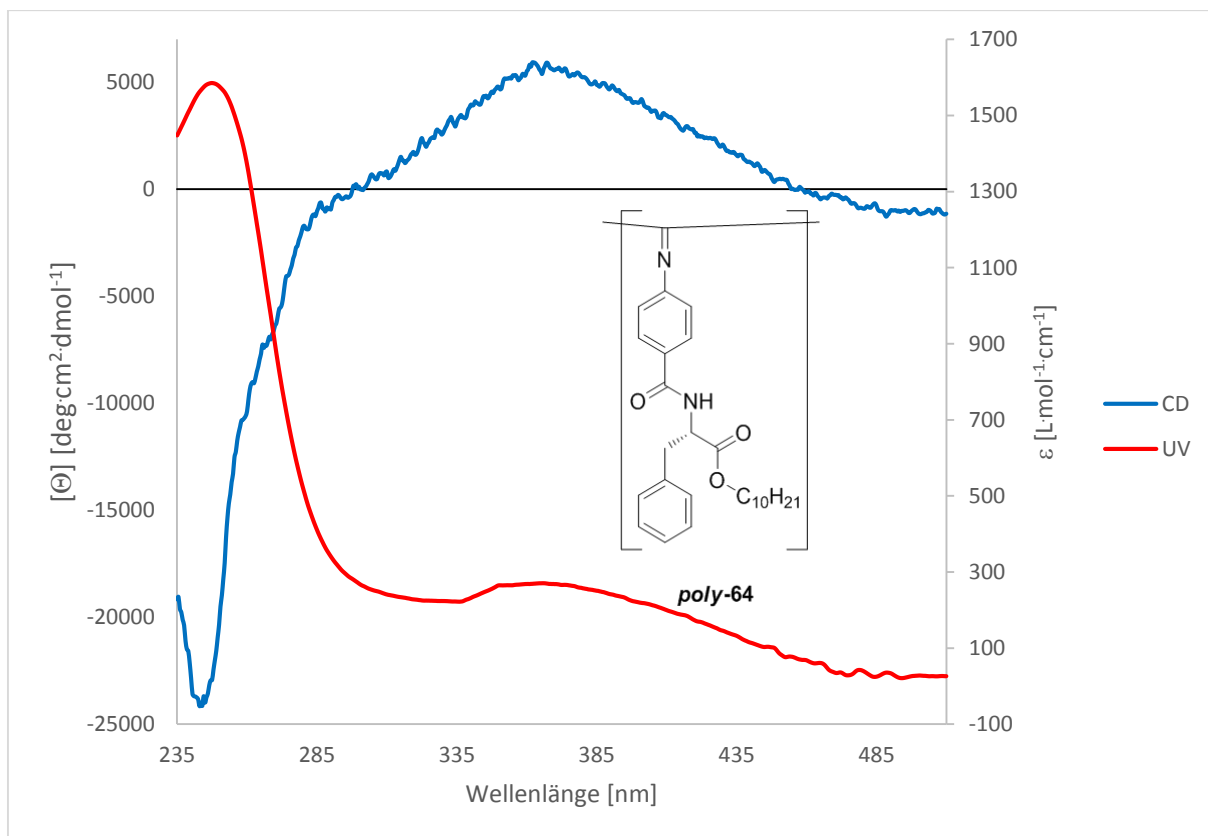


Abbildung 4-12: CD- und UV-/Vis-Spektrum von **poly-64**, s. Tabelle 4-5, in Dichlormethan. Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $2.7 \cdot 10^{-5}$ mol/L in einer 1mm Küvette bei 20°C mit 10 Akkumulationen aufgezeichnet.

Das Signal zu Rauschen Verhältnis in Abbildung 4-13 ist sehr ungünstig. Wie in Kapitel 4.2.6.1 beschrieben werden wird, verbessert sich diese Verhältnis durch thermisches Nachbehandeln der Polymere in toluolischer Lösung. Die Ergebnisse in Kapitel 0 zeigen weiter, dass die Qualität des CD-Spektrums keinen Einfluss auf die Qualität der NMR-Spektren orientierter Analyten hat.

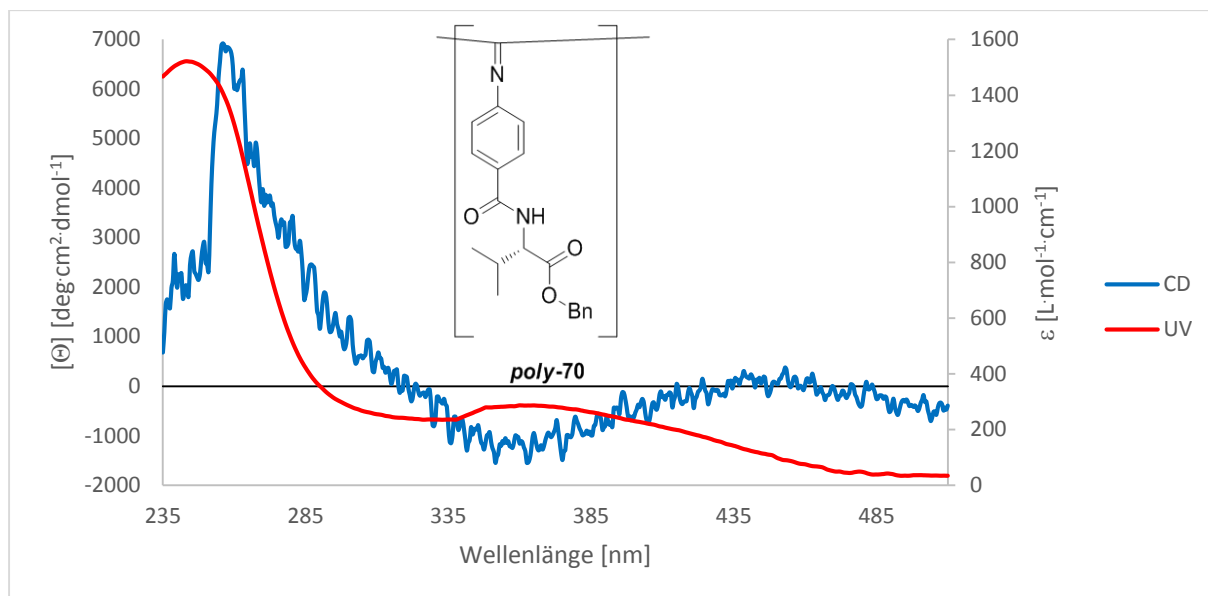
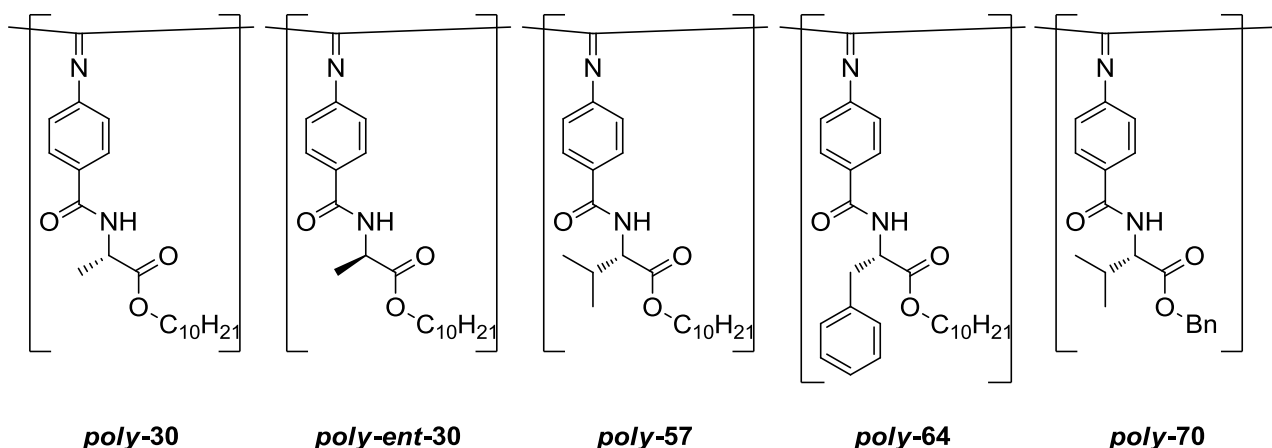


Abbildung 4-13: CD- und UV- /Vis-Spektrum von *poly-70*, s. Tabelle 4-5, in Dichlormethan. Das Spektrum wurde bei einer Konzentration von $2.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L in einer 1mm Küvette bei 20°C mit 10 Akkumulationen aufgezeichnet.

Die Ergebnisse der Versuche zur thermischen Alterung der Polymere *poly-30* und *poly-70* sind im Folgenden aufgearbeitet. Erst für derart behandelte Polymere vom Typ *poly-30* konnten Yashima *et al.* die bemerkenswert hohen Persistenzlängen von 220 nm bestimmen.^[41a]

In Tabelle 4-7 sind die Polymereigenschaften aller Homopolyphenylisocyanide, deren Synthesen in diesem Kapitel beschrieben sind, gemeinsam als Übersicht aufgelistet.

Tabelle 4-7: Übersicht über die Polymereigenschaften aller Homopolyphenylisocyanide, deren Synthese in Kapitel 0 beschrieben ist.



Exp. #	Polymer	Ausbeute [%]	Mn · 10e ⁻⁶	Mw · 10e ⁻⁶	Mp · 10e ⁻⁶	PDI
JMS-174	<i>poly-30</i>	87.79	5.5	1.1	1.1	2.05
JMS-183	<i>poly-30</i>	80.38	0.4	1.0	0.6	2.70
JMS-238	<i>poly-30</i>	76.85	2.7	4.1	4.6	1.50
JMS-239	<i>poly-30</i>	69.83	0.4	0.9	0.8	1.99
JMS-287	<i>poly-30</i>	98.75	0.5	1.1	1.0	2.05
JMS-290	<i>poly-30</i>	97.68	0.3	0.5	0.4	1.78
JMS-297	<i>poly-30</i>	92.80	0.3	0.6	0.5	1.93
JMS-360	<i>poly-30</i>	93.41	0.4	1.1	0.9	2.60
JMS-361	<i>poly-30</i>	75.75	1.3	4.4	4.9	3.41
JMS-KB-16	<i>poly-ent-30</i>	89.12	0.4	0.8	0.6	2.18
JMS-411	<i>poly-30</i>	96.39	0.7	1.4	1.4	1.90
JMS-417	<i>poly-64</i>	99.45	1.2	1.9	2.4	1.56
JMS-418	<i>poly-57</i>	85.67	0.2	0.7	0.8	2.86
JMS-424	<i>poly-70</i>	91.89	1.0	2.1	2.5	2.17

4.2.6.1 Thermisches Altern von Polyphenylisocyaniden

Wie auch andere statisch helikal chirale Polymere können Polyisocyanide durch eine Art Tempern, das so genannte Annealing, in ihren chiroptischen Eigenschaften beeinflusst werden. Als Messgröße wird hier der erste Cotton-Effekt in den eCD-Spektren dieser Polymere herangezogen. Dieser gilt als Maß der Helizität, also der Ausbildung von sehr gleichmäßigen Windungen des Polymerrückgrats.^[90] Gleichzeitig kann davon ausgegangen werden, dass auch die Seitenketten regelmäßiger zueinander angeordnet werden.

Für die Polymere vom Typ *poly-30* beschrieben Yashima *et al.* im Verlauf des Annealings eine dramatische Zunahme des ersten Cottoneffekts in eCD-Spektren, die in

DCM aufgenommen wurden.^[41a] Die in der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit benannte Persistenzlänge des Polymers von 220 nm in Lösung in THF berichteten Yashima *et al.* erst nach dieser thermischen Behandlung.^[90]

Da Yashima *et al.* für Poly-S-N-(4-Isocyanobenzolyl)-phenylalanindecylester **poly-64**, das bei RT in THF mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [0.1 M in Ethanol] polymerisiert worden war, keine Veränderung des CD-Spektrums durch thermisches Annealing beobachten konnten, wurde in dieser Arbeit ebenfalls darauf verzichtet **poly-64** zu annealen.^[107] Auf das thermische Annealing von Poly-S-N-(4-Isocyanobenzolyl)-valindecylester **poly-57** wurde ebenfalls verzichtet. Hier waren bereits Arbeiten an Poly-S-N-(4-Isocyanobenzolyl)-valinbenzylester **poly-70** begonnen worden, die vielversprechendere Ergebnisse geliefert hatten. Die Arbeiten an **poly-57** wurden über das Ende der vorliegenden Arbeit hinaus zurück gestellt.

In Kapitel 2.1.4.1 wurde ausgeführt, dass ein Zusammenhang zwischen Persistenzlänge und unterer kritischer Konzentration eines Mesogens in lyotropen Flüssigkristallen existiert. Somit war es naheliegend die Polymereigenschaften durch thermisches Annealen auf den Einsatz als Mesogen mit möglichst kleiner c_{krit} zu optimieren. Die Experimente von Yashima nachempfindend wurde hierfür zunächst 10.1 mg einer Probe an **poly-30**, mit $M_n = 5.49 \cdot 10^6$ g/mol und $\text{PDI} = 2.05$, sowie 3.75 mg einer Probe an **poly-30**, mit $M_n = 3.60 \cdot 10^6$ g/mol und $\text{PDI} = 2.70$, in jeweils 50 mL Toluol gelöst und die Lösung über einen Zeitraum von sieben Tagen bei 100°C gehalten.^[41a] In Abbildung 4-14 sind die aufgenommenen Spektren der Probe mit $M_n = 3.60 \cdot 10^6$ g/mol exemplarisch abgebildet. Im rechten Graphen ist die Entwicklung des ersten Cotton-Effekts bei 369.5 nm mit der Zeit gezeigt. Die Lage dieser Bande ist im linken Graphen durch den vertikalen schwarzen Balken angedeutet. Es ist nicht auszuschließen, dass die Konzentration im Verlauf des Annealings durch Lösemittelverluste unterschiedlich war. Die Konzentration wurde für die gemessenen Proben nicht einzeln exakt bestimmt. Da die molare Elliptizität $[\theta]$ eine konzentrationsabhängige Größe ist, wurde zur Vergleichbarkeit eine Methode der Darstellung gewählt, nach der die Spektren konzentrationsunabhängig berechnet werden können. Es wurde der, von Sugimoto *et al.* für diesen Zweck erstmals etablierte, anisotrope Faktor g_{abs} nach Kuhn *et al.* als dimensionsloses Maß genutzt.^[115] Nach Gleichung 4-1 ist g_{abs} das Verhältnis der Differenz der Extinktionskoeffizienten $\Delta\epsilon$,

für den Durchgang polarisierten Lichts, zum Extinktionskoeffizienten ε , für den Durchgang nicht polarisierten Lichts.^[116] Also wird g_{abs} durch Division des gemessenen CD-Spektrums durch das gemessene Absorptionsspektrum erhalten. Der Faktor 32.98 berücksichtigt die Umrechnung des in Grad gemessenen CD-Spektrums in Bogenmaß.

$$g_{\text{abs}} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{[\theta]}{3298} \cdot \frac{c \cdot d}{A} = \frac{\theta}{32.98 \cdot c \cdot d} \cdot \frac{c \cdot d}{A} = \frac{\theta}{32.98 \cdot A} \quad 4-1$$

In Gleichung 4-1 ist g_{abs} der dimensionslose anisotrope Faktor und A die dimensionslose Absorption. ε ist der molare Absorptionskoeffizient in L/(mol · cm), während c die Stoffmengenkonzentration in mol/L und n die Stoffmenge in mol ist. d steht für die Schichtdicke der Küvette in cm.

Unter Verwendung folgender Beziehungen und Definitionen konnte g_{abs} nach Gleichung 4-1 für direkt aus den gemessenen CD- und UV-Spektren berechnet werden.^[117]

$$\varepsilon_{L,\lambda} - \varepsilon_{R,\lambda} = \Delta\varepsilon = \frac{[\theta]}{3298} \quad \text{und} \quad [\theta] = \frac{100 \cdot \theta}{c \cdot d}$$

und

$$\Theta(\text{Grad}) \approx \frac{180^\circ}{\pi} \left(\frac{\ln(10)}{4} \right) (\varepsilon_{L,\lambda} - \varepsilon_{R,\lambda}) cd \approx 32.98 (\varepsilon_{L,\lambda} - \varepsilon_{R,\lambda}) cd$$

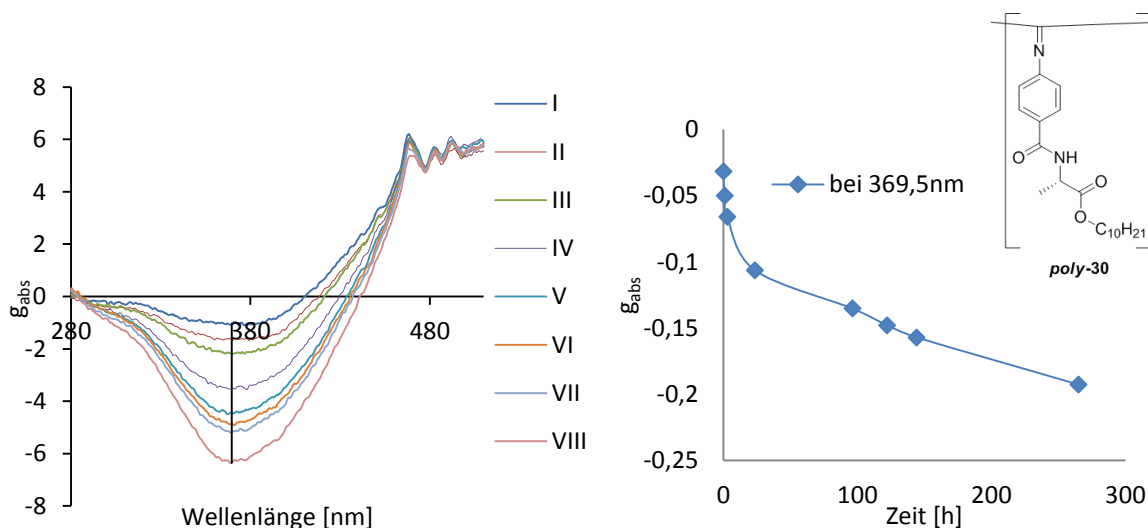


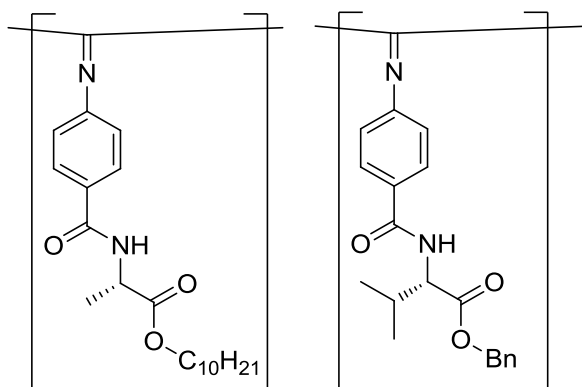
Abbildung 4-14: Zusammenstellung der CD-Spektren in Form des anisotropen Faktors g_{abs} von **poly-30**, mit $M_n = 3.60 \cdot 10^6$ g/mol und PDI = 2.70, im Verlauf des thermischen Annelings in Toluol bei 100°C. Die Spektren wurden bei 20°C in Toluol aufgenommen, indem jeweils gleiche Mengen der Lösung entnommen und auf 20°C abgekühlt wurden. Im rechten Graphen ist die Entwicklung des CD-Effekts bei 369,5 nm mit der Zeit abgebildet; links angedeutet durch den vertikalen schwarzen Balken.

Aus den gezeigten CD-Spektren von *poly-30* wird deutlich, dass die Helizität des Polymerrückgrats, wie durch Yashima *et al.* beschrieben, unter thermischer Behandlung zunimmt.^[41a]

Nach Yashima *et al.* nähert sich der Wert des ersten Cotton-Effekts bei 360nm einem Minimum an. Ab ca. 150h wurde die weitere Änderung des Betrags als nicht mehr signifikant angesehen.^[90] Deswegen wurde das Annealing der übrigen Polymere, wenn durchgeführt, nach sechs Tagen abgebrochen. Einige der in Tabelle 4-3 zusammengestellten Polymere und *poly-70* aus Tabelle 4-5 wurden in heißem Toluol bei 100-110°C über mehrere Tage annealt. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche des Annealings von *poly-30* und *poly-70* sind in

aufgelistet. Die farblich hervorgehobene Zeile kennzeichnet den Versuch das Annealing in Anwesenheit von Trifluoressigsäure **12** zu beschleunigen. In der untersten Zeile der Tabelle sind die Polymereigenschaften von *poly-70* nach dem Annealing aufgelistet.

Tabelle 4-8: Ausgewählte Resultate der thermischen Alterung von *poly-30* und *poly-70* in siedender toluolischer Lösung anhand von GPC-Untersuchungen.



<i>poly-30</i>			<i>poly-70</i>	
Exp.#	Polymer	Dauer [h]	Mp 10 ⁶ g/mol*	PDI
JMS-183 ^a	<i>poly-30</i>	124	0.35	1.83
JMS-290 ^b	<i>poly-30</i>	192	0.42	1.78
JMS-297 ^a	<i>poly-30</i>	192	0.33	1.81
JMS-360 ^a	<i>poly-30</i>	122	0,58	1.82
JMS-360 ^c	<i>poly-30</i>	29 + 144 ^d	0.85	2.60
JMS-361 ^a	<i>poly-30</i>	265	0.80	1.92
JMS-411 ^a	<i>poly-30</i>	192	0.77	1.82
JMS-424 ^a	<i>poly-70</i>	189	2.37	2.34

^aDie Konzentration des Polymers wurde auf 11(+/-2) mg/mL Toluol eingestellt. ^bDie Konzentration betrug 17 mg/mL in einer Mischung von Toluol und THF (5.6:1). ^cDie Konzentration betrug 4 mg/mL in Toluol mit 17 % w/w Trifluoressigsäure (TFA) 12. ^dNach einem Tag Annealing unter Rückfluss wurde die Lösung auf RT abgekühlt und nach weiteren sechs Tagen das Gemisch aus Toluol und TFA 12 (17 % w/w) entfernt. *Das angegebene Molekulargewicht entspricht dem Polystyrolstandard mit einem, dem vermessenen Polymer entsprechenden hydrodynamischen Volumen.

Neben der in Abbildung 4-14 gezeigten Veränderung der chiroptischen Eigenschaften sollten die Polymere durch die einhergehende Zunahme der Persistenzlänge q auch ein vergrößertes hydrodynamisches Volumen besitzen.

Entgegen der Erwartung, dass eine solche Zunahme durch eine verkleinerte Verweilzeit, also ein scheinbar größeres Molekulargewicht, zu erkennen ist, sind die Werte für die Molekulargewichte vor und nach dem thermischen Altern gleich oder sogar kleiner. Nach der Aufarbeitung der Annealinglösung wurde in keinem Fall ein Auftreten niedermolekularer Bestandteile festgestellt. Untersucht wurde hierbei, ob sich nach

dem Ausfällen des Polymers in der überstehenden Lösung lösliche Bestandteile befanden. Darüber hinaus wurden in GPC-Chromatogrammen keine Hinweise auf niedermolekulare Substanzen gefunden. Ein Abbau der annealten Polymere kann also ausgeschlossen werden.

Als Interpretationsansatz für diese scheinbare Abnahme des Molekulargewichts kann hier eine Desaggregation von Komplexen aus mehreren Polymersträngen durch die thermische Behandlung dienen. Solche Aggregate könnten, vergleichbar mit der Quartärstruktur von Proteinen, im Verlauf der Polymerisation bei Raumtemperatur gebildet werden und ein vermeintlich hohes Molekulargewicht vortäuschen.^[118]

Erst durch die, der Denaturierung ähnlichen, thermische Alterung kommt es zu einer Trennung der einzelnen Polymerstränge, die jetzt nach dem Annealing ein geringeres Molekulargewicht zu haben scheinen als zuvor.

Der doppelte Eintrag zur Exp.# JMS-360 muss durch einen Vorgriff auf einen Teil der Ergebnisse aus den Untersuchungen der orientierenden Eigenschaften von flüssigkristallinen Phasen mit Polyisocyaniden als Mesogenen erklärt werden. Bei einem dieser Experimente wurde ein überproportionaler Einfluss der Konzentration des Analyten Strychnin 2 auf die Stabilität der flüssigkristallinen Phase beobachtet. Mit der Absicht die basischen Eigenschaften von 2 zu kompensieren wurde der Probe Trifluoressigsäure (TFA) 12 zugesetzt. Es trat eine Stabilisierung der Phase über das ohne Strychnin 2 beobachtete Maß auf. Um den Einfluss von 12 auf die Mesogene weiter zu charakterisieren, wurde ein Annealingexperiment mit einem Zusatz von TFA 12 durchgeführt. Während die thermische Alterung ohne TFA 12 allerdings ein Polymer liefert, das Werte in der erwarteten Größenordnung aufweist, ist die Alterung in Gegenwart von TFA 12 offensichtlich nicht vollständig abgelaufen.

Die Schwierigkeiten der sinnvollen Deutung der GPC-Ergebnisse macht die CD-Spektroskopie demzufolge zur besser geeigneten Methode, um den Erfolg des Annealings zu beurteilen.

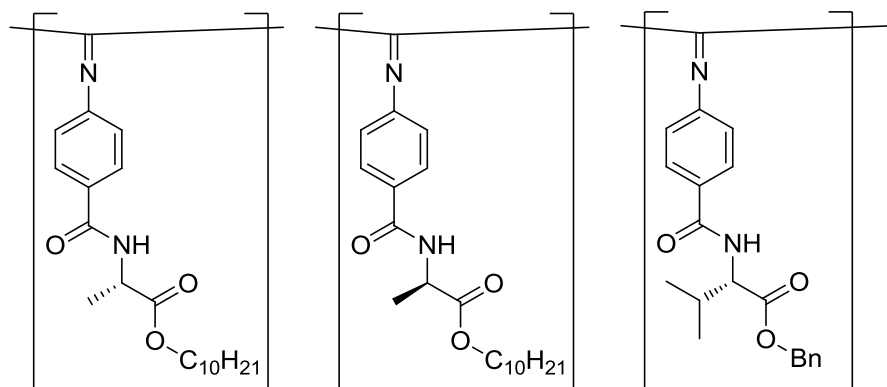
Die Veränderung der CD-Spektren resultiert aus der Reduktion der Anzahl an Helixumkehrpunkten. In der Publikation von Yashima *et al.* lässt sich diese Zunahme der Helizität an annealten Proben des Polymertyps *poly-30* mit einer Vergrößerung der Persistenzlänge ebendieses Polymers korrelieren.^[90]

Wie in Abbildung 4-14 dargelegt, konnte der große Effekt den die thermische Alterung von linearen Polyphenylisocyaniden des Typs *poly-30* haben kann, wie von Yashima *et al.* publiziert, in der vorliegenden Arbeit reproduziert werden.^[90]

In Tabelle 4-9 sind die molaren Elliptizitäten bei 361 nm der Polyphenylisocyanide, die als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen Phasen eingesetzt wurden zusammengestellt. Diese Wellenlänge wurde als einheitlicher Kompromiss gewählt und stellt nicht notwendigerweise die Lage des Signalmaximums dar, dieses ist allerdings in keinem Fall weit hiervon entfernt.

Zur Veranschaulichung ist der letzte Eintrag in Tabelle 4-9 den übrigen abgetrennt. Oberhalb der Linie befinden sich ausschließlich Polymere vom Typ *poly-30*, unterhalb das Polyphenylisocyanid *poly-70*.

Tabelle 4-9:: Zusammenstellung der molaren Elliptizität bei 361 nm der Polyphenylisocyanide, die als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen Phasen eingesetzt wurden.



poly-30

poly-ent-30

poly-70

Exp.#	Polymer	$[\theta]_{\text{vor}}$ [deg·cm ² ·decimol ⁻¹]	$[\theta]_{\text{nach}}$ [deg·cm ² ·decimol ⁻¹]
JMS-183	<i>poly-30</i>	-6780.99	-21991.82
JMS-238	<i>poly-30</i>	-1882.65	-27156.11
JMS-290	<i>poly-30</i>	Sofort vollständig annealt	-14405.81
JMS-360	<i>poly-30</i>	-2608,38	-25810.77
JMS-361	<i>poly-30</i>	-4501.16	-23659.03
JMS-411	<i>poly-30</i>	-4185.61 ^a	-18235.10
JMS-KB-16	<i>poly-ent-30</i>	4728.08	30509.70
JMS-424	<i>poly-70</i>	-1132.93	27070.65

Soweit nicht abweichend angegeben wurden alle Proben in DCM zubereitet und bei 20°C vermessen; es wurden jeweils 10 Scans von Proben mit 1 mm Schichtdicke bei einer Geschwindigkeit von 100 nm je Minute und einer Auflösung von 5 Punkten je nm aufgenommen; vermessen wurde jeweils der spektrale Bereich von 510 nm bis zum UV-cutoff des eingesetzten Lösemittels.

^aPolymer in Chloroform gelöst vermessen.

Der deutliche Trend, der in Abbildung 4-14 für JMS-183 gezeigt ist, zeichnet sich auch für alle übrigen Polymere in Tabelle 4-9 ab. Sofern das Material thermisch gealtert wird, ist eine Zunahme des Betrags der molaren Elliptizität von ca. 1000 - 5000 deg·cm²·decimol⁻¹ auf über ca. 20000 deg·cm²·decimol⁻¹ zu beobachten.

Diese drastische Veränderung der molaren Elliptizität ist Folge der Zunahme der Einheitlichkeit der Helix. Ausgehend von den literaturbekannten Ergebnissen und den in diesem Zusammenhang publizierten weiteren Kenngrößen wird hier auf eine

Steigerung der Persistenzlänge der behandelten Polymere gegenüber den unbehandelten Gegenständen geschlossen.^[90]

Die Polyphenylisocyanide **poly-64** und **poly-57** wurden nicht thermisch behandelt. Für **poly-64** wurde von Yashima *et al.* berichtet, dass thermisches Annealing keinen Einfluss auf das CD-Spektrum des Polymers habe.^[107] Die Arbeiten an **poly-57** wurden zurück gestellt da bereits das Polymer **poly-70** als Weiterentwicklung hergestellt worden war und die Untersuchungen auf dieses Polymer fokussiert wurden. Die Untersuchungen an **poly-57** wurden nicht wieder aufgenommen.

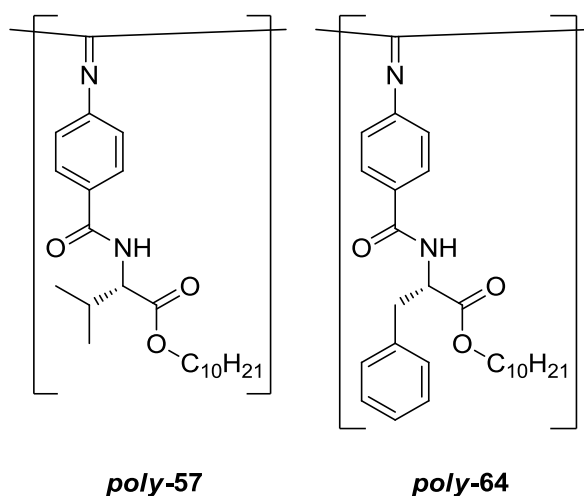
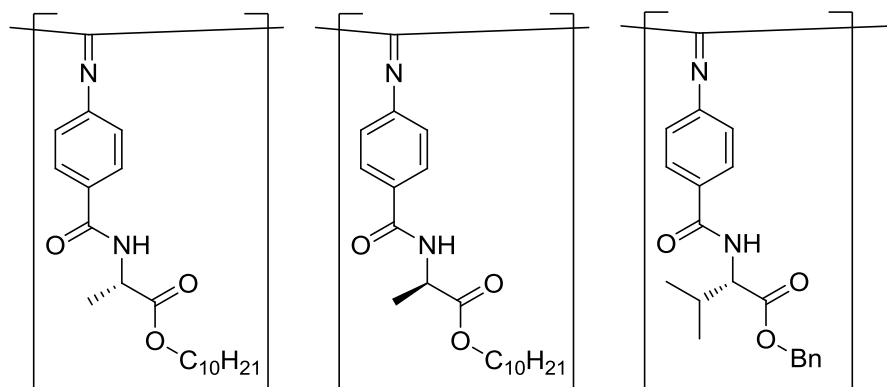


Abbildung 4-15: Polyphenylisocyanide **poly-64** und **poly-57**, die Polymere wurden nicht thermisch behandelt.

Neben der Veränderung der GPC-Chromatogramme und der CD-Spektren veränderte sich auch die optische Rotation der Polymere, die in Tabelle 4-9 als annealt bezeichnet sind. Die Drehwerte von je einem ausgewählten Vertreter sind in vor und nach der thermischen Alterung aufgelistet. Bei den Polymeren vom Typ **poly-30** ist je ein Paar des unter Luftausschluss, des unter Luftatmosphäre und von **poly-ent-30** vertreten. **Poly-70** ist als das thermisch behandelte Polymer der höheren, weiterentwickelten Generation vertreten.

Tabelle 4-10

 $[\alpha]_D^{20}$ ausgewählter Vertreter der Polymere in Tabelle 4-9.


	<i>poly-30</i>	<i>poly-ent-30</i>	<i>poly-70</i>		
Exp.#	Polymer	c	589nm	578nm	546nm
JMS-361 ^(inert)	<i>poly-30</i>	0,98	-129,27	-138,60	-174,88
JMS-361 A	<i>poly-30</i>	1,13	-675,63	-728,72	-928,89
JMS-411 ^(Luft)	<i>poly-30</i>	1,19	-108,68	-117,19	-147,09
JMS-411 A	<i>poly-30</i>	0,95	-532,53	-574,80	-731,37
JMS-KB-16	<i>poly-ent-30</i>	0,85	149,88	161,01	202,58
JMS-KB-16 A	<i>poly-ent-30</i>	1,06	657,36	710,28	903,68
JMS-424	<i>poly-70</i>	0,94	282,02	294,01	400,74
JMS-424 A	<i>poly-70</i>	0,69	786,42	851,09	1100,44

In grün hinterlegten Zeilen sind die thermisch gealterten Polymere hervorgehoben. Mit Ausnahme der obersten Zeile sind jeweils die Werte einer Charge an Polymer vor und nach dem Annealing zusammengestellt. Das mit (inert) gekennzeichnete Polymer wurde unter inerten Reaktionsbedingungen polymerisiert, das mit (Luft) gekennzeichnete an Luft.

Wie der Vergleich der Drehwerte vor und nach dem thermischen Altern in deutlich macht, nimmt jeder messbare Drehwert durch die Behandlung deutlich zu. Dieses Verhalten deckt sich mit dem publizierten.^[41a, 90, 107]

Wie bereits die CD-Spektren, werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die Drehwerte der Polymere als Kriterium für die Veränderung der Polyphenylisocanide durch thermisches Annealing für besser geeignet erachtet als die GPC-Chromatographie. Hier tritt das erwartete Verhalten deutlich hervor, während bei den GPC-Chromatogrammen im Vorfeld unerwartetes Verhalten beobachtet wurde.

Die Ergebnisse zum Einsatz der soeben vorgestellten Homopolyphenylisocyanide als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen Phasen als *Alignmentmedien* sind im folgenden Abschnitt ausgeführt.

4.3 Orientierende Eigenschaften von Polyisocyanaten und Polyisocyaniden in der NMR-Spektroskopie

In den folgenden Kapiteln sind die Ergebnisse der Untersuchungen an Polyisocyanaten und Polyisocyaniden als Grundlage von *Alignmentmedien* zusammengestellt. Die Reihenfolge entspricht dabei dem Kapitel über die Synthesen. Es werden zuerst die Polyisocyanate und anschließend die Polyisocyanide behandelt.

4.3.1 Polyisocyanate als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen Phasen

Von den Polyisocyanaten, deren Synthese in Kapitel 4.1 beschrieben ist, wurden zum einen eine der höhermolekularen Proben Poly-*R*-2,6-dimethylheptylisocyanat ***poly-28*** und zum anderen Poly-*S*-2,2-dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan ***poly-29*** als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen *Alignmentphasen* eingesetzt.

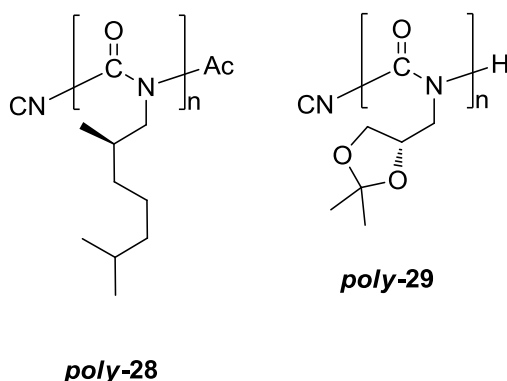


Abbildung 4-16: Poly-*R*-2,6-dimethylheptylisocyanat ***poly-28*** und Poly-*S*-2,2-dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan ***poly-29*** die als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen *Alignmentphasen* eingesetzt wurden.

Alle Typen von ***poly-28***, die nicht durch Polymerisation in DMF mit NaCN als Initiator hergestellt worden waren, zeigten sich ungeeignet in der Anwendung als orientierendes Medium.

In einer voraus gegangenen Arbeit wurden die orientierenden Eigenschaften von Poly-*n*-hexylisocyanat ***poly-93*** als Mesogen in lyotrop flüssigkristallinen *Alignmentphasen* untersucht.^[93b] Den dort erzielten Ergebnissen folgend, wurden von ***poly-28***, das in DMF mit NaCN als Initiator hergestellt worden war, orientierende

Medien in Benzol- d_6 hergestellt. Die flüssigkristallinen Phasen wurden nach Einwiegen des Mesogens in ein NMR-Röhrchen durch Auflösen im gewählten Lösemittel und anschließendes Homogenisieren in einer Zentrifuge erhalten.

Als Lockstandard kamen abgeschmolzene, mit DMSO- d_6 gefüllte Kapillaren zum Einsatz. Der flüssigkristalline Zustand wird durch die Quadrupolaufspaltung des Deuteriumsignals des Lösemittels nachgewiesen. Die Abwesenheit eines Signals von isotropem Lösemittel wird als Beweis einer vollständig anisotropen Probe betrachtet.

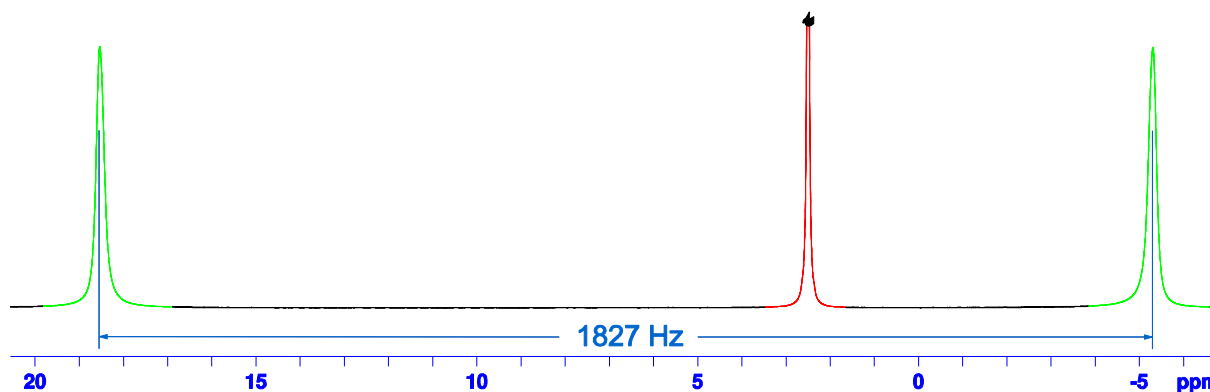


Abbildung 4-17: ^2H -Spektrum von Benzol- d_6 in einem Flüssigkristall mit 41.5% Poly-*R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat **poly-28**, mit einem M_n von $6.72 \cdot 10^4$ g/mol und einem PDI von 8.4, und 6.6mg (-)-Menthol **4**. Das aufgespaltene Lösemittelsignal ist in grün, das isotrope Signal des Lockstandards DMSO- d_6 in rot eingefärbt. Zur Verbesserung der Übersicht wurde das DMSO-Signal gekürzt. In blau ist die quadrupolare Kopplung des orientierten Benzols eingetragen.

Für die Probe konnte eine kritische untere Konzentration von 41.5% in Benzol mit einer Quadrupolaufspaltung von 1.83 kHz bestimmt werden. Es waren bereits 6.6 mg (-)-Menthol **4** gelöst, um die flüssigkristallinen Eigenschaften als *Alignmentmedium* unter Einsatzbedingungen wiederzugeben.

Um die Verwendbarkeit der Flüssigkristalle aus Polymer **poly-28** auf einen breiteren Temperaturbereich zu erhöhen, wurde versucht lyotrope Flüssigkristalle des Polymers in Toluol- d_8 herzustellen.

Entgegen aller Erwartungen war es nicht möglich, eine homogene, vollständig anisotrope orientierende Phase zu erhalten.

Trotz intensiver Bemühungen war es nicht möglich Analyten in den vorhandenen flüssigkristallinen Phasen aus **poly-28** auszurichten und RDCs zu messen. Zum einen waren alle Spektren deutlich durch Polymerrestsignal dominiert. Dies schränkt die Zugänglichkeit des Analytsignals ein und verhindert eine sinnvolle Auswertung. Zum anderen war keines der auf **poly-28** basierenden Systeme über den Zeitraum einer Messung stabil genug. Alle zu Beginn der Messung augenscheinlich homogen

anisotropen Phasen mit Isopinocampheol 5 als Analyt waren nach Ende der NMR-Experimente teilsotrop.

Generell ist die Persistenzlänge von Poly-*R*-2,6-Dimethylheptylisocyanat ***poly-28*** mit 35 nm in Chloroform bis maximal 55 nm in Hexan sehr niedrig.^[92] Diese kleine Persistenzlänge wiederum ist für die verhältnismäßig hohe c_{krit} verantwortlich. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen ist in Kapitel 2.1.4.1 dargelegt.

Da Polyisocyanat ***poly-29*** das Polyisocyanat mit der höchsten bekannten Persistenzlänge ist, ist seine Auswahl als Mesogen augenscheinlich sehr sinnvoll.

Green *et al.* konnten mit 60 nm die höchsten Werte für die Persistenzlänge von Polyisocyanat ***poly-29*** in Chloroform bestimmen.^[89a] Anhand der schlechten Erfahrungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen an ***poly-28***, wurde Polyisocyanat ***poly-29*** als Mesogen in Flüssigkristallen mit CDCl₃ eingesetzt. Dieses Lösemittel sollte neben der großen Persistenzlänge für das Mesogen eine größere Bandbreite von Analyten lösen können.

Tatsächlich konnte c_{krit} auf 21% Polymer in Gegenwart von (-)-Isopinocampheol 5 bestimmt werden. Das Verhältnis von Polymer zu Analyt betrug in dieser Probe 4.2:1. Die Quadrupolaufspaltung des CDCl₃-Signals im ²H-NMR-Spektrum betrug 716.9 Hz. Obwohl die untere Grenzkonzentration weniger als die Hälfte der von ***poly-28*** beträgt, waren die erzielten Linienbreiten in den jeweiligen Spektren mit ***poly-29*** breit. Darüber hinaus überschneiden sich Signale des Analyten mit denen des Mesogens. Beide Sachverhalte sind in Abbildung 4-18 zu erkennen.

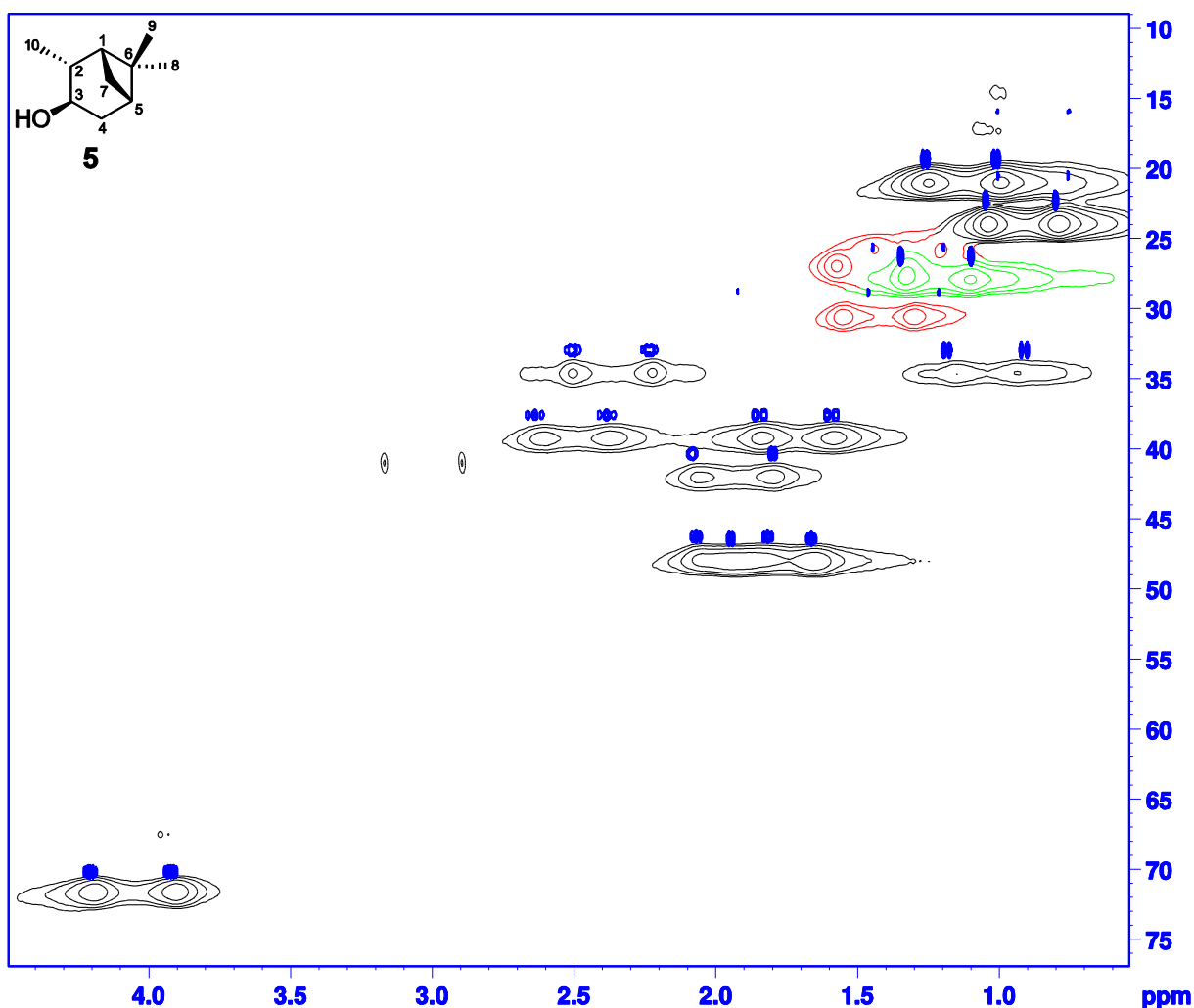


Abbildung 4-18: CLIP-HSQC-Spektrum von 22.0 mg (-)-Isopinocampheol 5 in einer flüssigkristallinen Phase aus CDCl_3 mit 21% *poly-29*, gemessen bei einer Feldstärke von 500 MHz und einer Temperatur von 300K.^[119] Polymerrestsignale sind rot, durch Polymerrestsignal beeinflusste Signale des Analyten grün hervorgehoben. Das zugehörige ^2H -NMR-Spektrum zeigt eine Quadrupolaufspaltung von 716.9 Hz für das CDCl_3 -Signal. Es ist wegen der Überlagerung mit dem Signal des DMSO- d_6 Lockstandards nicht abgebildet. In blau ist das CLIP-HSQC-Spektrum von (-)-Isopinocampheol 5 in einer isotropen Probe in CDCl_3 abgebildet. Die Skalen sind jeweils nur auf das anisotrope Spektrum referenziert.

Der Verlust der Auflösung durch die große Linienbreite erlaubt lediglich die Extraktion von neun der 11 RDCs von (-)-Isopinocampheol 5, durch Überlagerung mit Polymerrestsignal geht eine weitere RDC verloren.

Die Gesamtkopplungskonstanten 1T für (-)-Isopinocampheol 5 in *poly-29* wurden entsprechend der in Abbildung 4-19 gezeigten Vorgehensweise ermittelt. Es wird zunächst das betrachtete Signal isoliert und eine geeignete Spur des 2D-Spektrums als eindimensionales Spektrum gespeichert. Das 1D-Spektrum wird dupliziert und die Kopie gegen das Original verschoben, bis der jeweils linke Ast des Signals in einem der Spektren mit dem rechten Ast des Signals des anderen Spektrums deckungsgleich liegt.

Die Verschiebungsdifferenz der beiden Spektren in Hz entspricht genau der Gesamtkopplungskonstante 1T . Ist ein Signal auf Grund der Form der beiden Äste ungeeignet, um auf diese Weise die Kopplungskonstante 1T zu vermessen, so kann auch direkt im ursprünglichen 1D-Spektrum von Maximum zu Maximum der jeweiligen Äste gemessen werden. Das Ausmaß des Fehlers der jeweiligen Methode ist kaum vorhersagbar. Erst die Tensorberechnung lässt die Qualität der experimentell erhaltenen RDCs beurteilen.

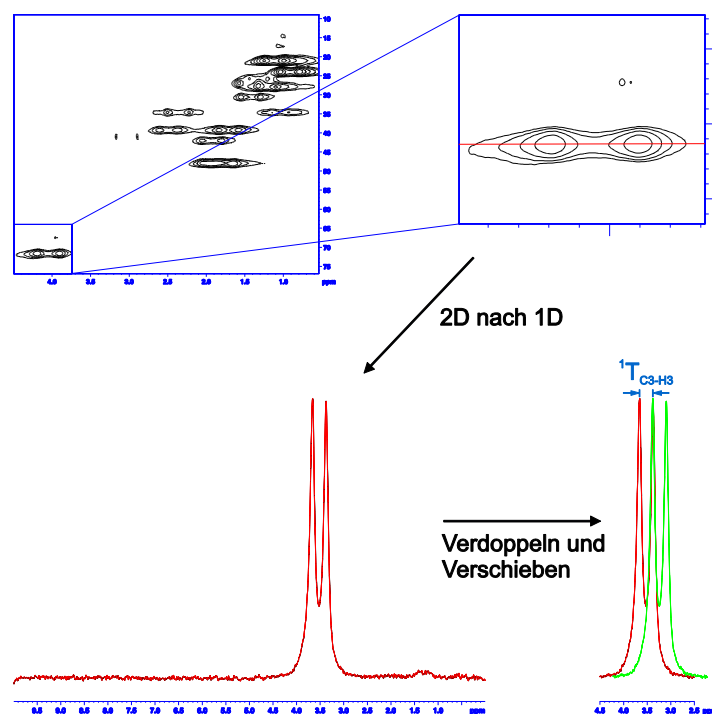


Abbildung 4-19: Bestimmung von Gesamtkopplungskonstanten 1T aus CLIP-HSQC-Spektren. Das Vorgehen ist anhand der Kopplung zwischen C3 und H3 von (-)-Isopinocampheol 5 demonstriert. Zunächst wird die zur Vermessung geeignete Spur isoliert und extrahiert. 1T wird durch kopieren des 1D-Spektrums und verschieben der Kopie gegen das Original erhalten.

Aus den gemessenen Kopplungskonstanten 1T wurden Gleichung 2-4 folgend die jeweiligen dipolaren Kopplungskonstanten 1D berechnet. Die RDCs $^1D_{C-H}$ für die Kopplungen der Methylgruppen C9-H9 sowie C10-H10 wurden der Literatur folgend in $^1D_{C-C}$ umgerechnet.^[10]

Tabelle 4-11: Experimentell bestimmte RDCs für (-)-IPC 5 aus dem in Abbildung 4-18 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.

		$^1J_{\text{CH}}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	D_{CC} (Griesinger) ^[10]
C1	H1	139.5	n.b.		
C2	H2	125.8	n.b.		
C3	H3	139.6	142	1.2	
C4	H4s	126	129.1	1.6	
	H4a	126	117.7	-4.2	
C5	H5	143.7	126.7	-8.7	
C6					
C7	H7s	135.4	139.4	2	
	H7a	136	104.2	-15.9	
C8	H8	123	n.b.		
C9	H9	124.6	123.7	-0.5	0.1
C10	H10	124.4	127.4	1.5	-0.4

Die experimentell bestimmten RDCs wurden unter Vernachlässigung der ungeeigneten Signale zur Berechnung des Tensors für (-)-Isopinocampheol 5 mit der Software RDC@hotFCHT verwendet. Wie in Kapitel 2.1.3 angedeutet, lässt sich durch den Vergleich von experimentell bestimmten und theoretisch berechneten RDCs eine Aussage über die Güte des Strukturvorschlags einer unbekannten Struktur treffen. Im Umkehrschluss kann bei einer vollständig aufgeklärten Struktur des untersuchten Analyten eine Begutachtung des eingesetzten *Alignmentmediums* durch die Korrelation von RDC^{exp} und RDC^{theo} durchgeführt werden.

Vor allem Verbindungen, wie (-)-Isopinocampheol 5, die als starr und somit konformationell unbeeinflusst betrachtet werden können, dienen als Richtgröße zur Beurteilung von neuen *Alignmentmedien*. In Abbildung 4-20 ist die graphische Korrelation von RDC^{exp} und RDC^{theo} für (-)-Isopinocampheol 5 in der beschriebenen flüssigkristallinen Phase aus CDCl_3 mit *poly-29* gezeigt. Mit Ausnahme des Werts für H-4_a ist die Übereinstimmung für die Werte von RDC^{exp} und RDC^{theo} hoch. Die Übereinstimmung ist durch die grüne gestrichelte Linie verdeutlicht.

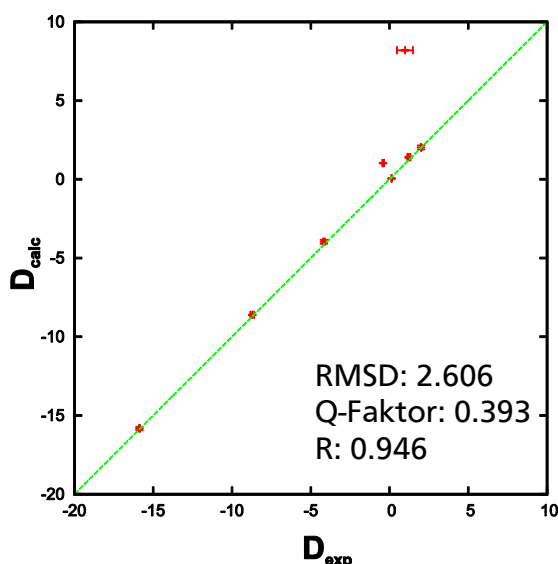


Abbildung 4-20: Vergleich der Korrelationen von berechneten und aus dem in Abbildung 4-18 gezeigten Spektrum gemessenen RDCs von (-)-Isopinocampheol 5.

Neben dem simplen graphischen Abgleich liefert die Berechnung der Tensoren andere Gütekriterien zur Einschätzung der Qualität von Strukturvorschlag beziehungsweise *Alignmentmedium*, deren Werte ebenfalls in Abbildung 4-20 aufgelistet sind. Diese Gütekriterien und ihre mathematischen Grundlagen sind in Kapitel 2.1.3 beschrieben. Gerade die Quantifizierung der Übereinstimmung durch gemittelte Werte besitzt wenig Aussagekraft, wie Abbildung 4-20 zeigt. Offensichtlich wird der Wert für die RMSD von einem Ausreißer, hier der Kopplung zwischen C-4 und H-4_a, überproportional stark beeinflusst.

Die Befunde aus den Untersuchungen an Polyisocyanaten als Mesogene in flüssigkristallinen *Alignmentphasen* bestätigen zunächst ein bekanntes Phänomen.

Je größer die Persistenzlänge eines Mesogens, umso geringer ist c_{krit} . Das Bild der Verwendbarkeit dieser *Alignmentphasen* ist zwiegespalten.

Die Stärke der Orientierung von (-)-Isopinocampheol 5 liegt im eingesetzten Flüssigkristall aus *poly-29* in CDCl₃ im gewünschten Bereich, was sich zum einen im Betrag von D_a und zum anderen in den Beträgen der experimentellen RDCs für die betrachteten C-H-Kopplungen widerspiegelt. Jedoch ist der Verlust von drei von 11 RDCs durch große Linienbreiten oder Überlagerung mit Polymerrestsignal nicht akzeptabel.

Insbesondere die Problematik des Polymerrestsignals lässt sich durch die Wahl anderer Mesogene überwinden. Wenn solche Polymere Verwendung finden, die wesentlich höhere Persistenzlängen in Lösung besitzen, kann erwartet werden, dass das

Polymerrestsignal schon auf Grund der kleineren c_{krit} in einer Probe geringer wird. Prominente Vertreter von Polymeren mit bemerkenswert großen Persistenzlängen in Lösung sind die im folgenden Kapitel beschriebenen Polyisocyanide.

4.3.2 Orientierende Eigenschaften von lyotrop flüssigkristallinen Phasen mit Polyisocyaniden als Mesogene

In diesem Kapitel werden die orientierenden Eigenschaften der Polyphenylisocyanide *poly-30*, *poly-ent-30*, *poly-57*, *poly-64* und *poly-70* vorgestellt. Es wird dargelegt, auf welchem Weg zunächst beide Enantiomere von *poly-30* umfangreich untersucht wurden und diese Ergebnisse über *poly-57* und *poly-64*, zur Entwicklung von *poly-70* genutzt wurden.

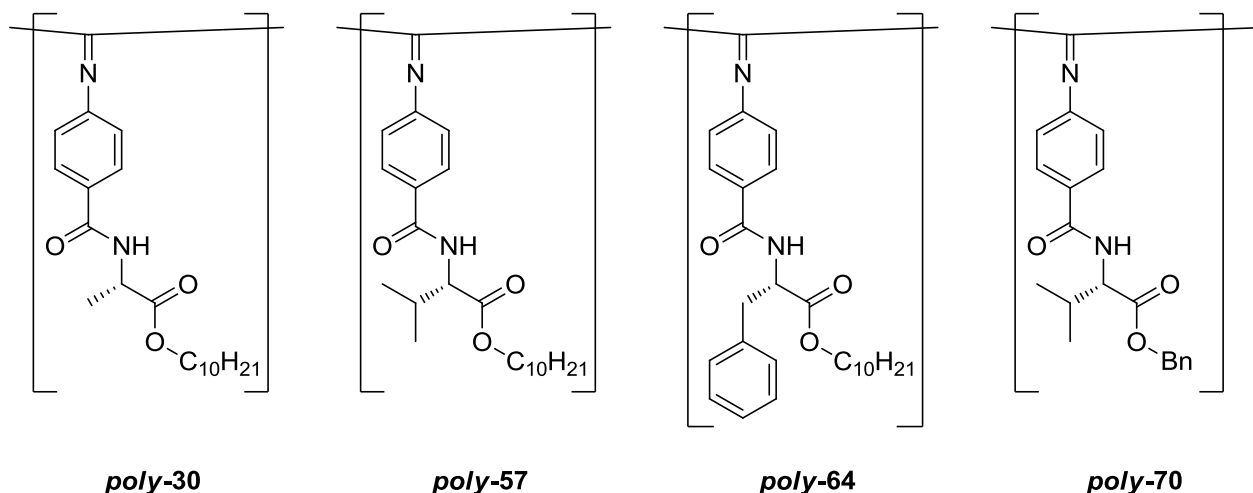
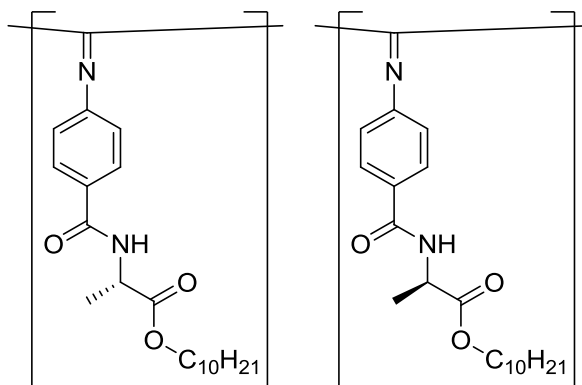


Abbildung 4-21: *poly-30*, *poly-57*, *poly-64* und *poly-70*. Diese vier Polyphenylisocyanide wurden in der vorliegenden Arbeit als Mesogen in lyotrop flüssigkristallinen Phasen eingesetzt. *poly-ent-30* ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

4.3.2.1 Poly-*N*-(4-Isocyanobenzoyl)alanindecylester *poly-30* und *poly-ent-30* als Mesogene in flüssigkristallinen Alignmentphasen



poly-30

poly-ent-30

Da aus der Publikation von Berger *et al.* nicht hervorgeht ob das in der Phase eingesetzte Poly-*S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)alanindecylester *poly-30* thermisch annealt war oder nicht kann nicht ohne weiteres davon ausgegangen werden, dass die beschriebene Konzentration von 17.9 gew.-% tatsächlich der minimal erreichbaren unteren kritischen Konzentration c_{krit} entspricht.^[49a]

Um dieses Optimum für eine flüssigkristalline *Alignmentphase* zu bestimmen, wurde in der vorliegenden Arbeit zuerst der Einfluss der thermischen Behandlung auf das flüssigkristalline Verhalten der Polymere vom Typ *poly-30* untersucht, indem nicht annealte und annealte Proben als Mesogene in *Alignmentphasen* zum Einsatz kamen.

Das Vorgehen zur Herstellung der *Alignmentphasen* mit Polymeren des Typs *poly-30* entspricht prinzipiell dem in Kapitel 4.3.1 für Polyisocyanate beschriebenen Verfahren. Generell sind Proben im gleichen Lösemittel mit *poly-30* weniger viskos als solche mit *poly-28*, was eine zügigere Homogenisierung von Proben dieser Polyphenylisocyanide als Mesogenen erlaubt.

Obwohl das Zentrifugieren der Probe nach Berger *et al.* nicht notwendig sein soll, um eine homogene Phase zu erhalten, lässt sich hierdurch erstens die Dauer der Probenpräparation auf drei bis vier Stunden verkürzen und zweitens die abgeschätzten Linienbreite im ²H-NMR-Spektrum der Phase von ca. 20 Hz im publizierten Spektrum auf unter 10 Hz in der vorliegenden Arbeit verringern.^[49a]

Gerade durch die höhere Homogenität und die damit verbundene höhere Auflösung der einzelnen Signale zeigen sich weitere Eigenschaften der, auf *poly-30* als Mesogen beruhenden, Phasen.

Wegen des ungefähr zwanzigfach besseren Verhältnis von Signal zu Rauschen der gemessenen ^2H -NMR-Spektren im Vergleich zu den publizierten kann schon ein wesentlich kleineres Signal von isotropem Lösemittel detektiert werden.^[49a] Hierdurch konnte die untere kritische Konzentration zur Ausbildung einer vollständig anisotropen Phase wesentlich genauer bestimmt werden. Die Kombination von thermisch gealtertem Polymer als Mesogen und der Homogenisierung der Probe in der Zentrifuge lieferte eine Phase, die den vollkommen anisotropen Zustand bei 14.4% Polymer in CDCl_3 ohne den Zusatz eines Analyten erreichte. In Abbildung 4-22 a ist das ^2H -NMR-Spektrum zu dieser Probe, mit einer quadrupolaren Aufspaltung von 431 Hz, bei einer Linienbreite von 11 Hz, gezeigt. In Abbildung 4-22 b ist das ^2H -NMR-Spektrum einer Probe derselben Charge an Polymer bei 16.1% Polymer in CDCl_3 mit dem Zusatz von (-)-Isopinocampheol als Analyt 5, mit einer quadrupolaren Aufspaltung von 476.2 Hz, bei einer Linienbreite von 6 Hz, gezeigt.

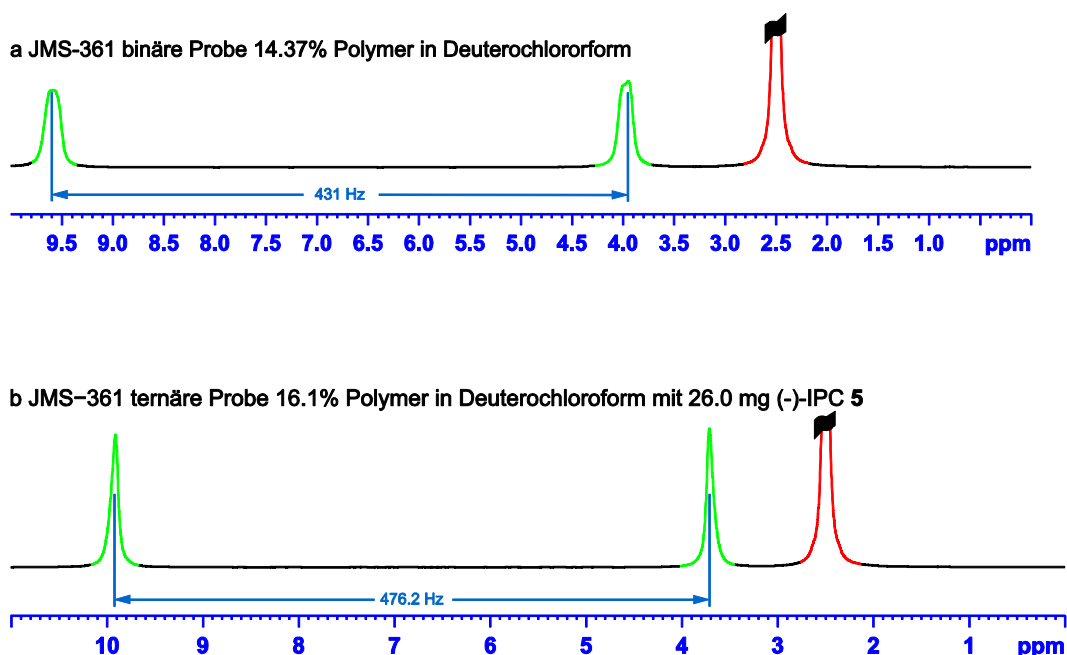


Abbildung 4-22: ^2H -NMR Spektren von Proben mit *poly-30*, aus dem Experiment JMS-361, als Mesogen. Es wurde jeweils thermisch annealtes Polymer eingesetzt. Das aufgespaltene Lösemittelsignal ist grün eingefärbt, das Signal von $\text{DMSO-}d_6$ als Lockstandard ist rot eingefärbt und zur Verbesserung der Übersicht gekürzt. Spektrum a: binäre Probe aus Mesogen und Lösemittel, bei 300K; Spektrum b: ternäre Probe aus Mesogen, Lösemittel und (-)-IPC 5 als Analyt, bei 303K.

Die binäre Probe war über mindestens drei Stunden im NMR-Spektrometer bei 300K insofern stabil, als dass sich die jeweils aufgezeichneten ^2H -Spektren nicht in Linienbreite und quadrupolarer Aufspaltung unterscheiden. Die Probe mit Analyt zeigte eine vergleichbare Stabilität über 11 Stunden bei 303K.

Vergleichend mit den, durch Berger *et al.* publizierten, Ergebnissen ist es möglich, zumindest in diesem frühen Stadium der Charakterisierung eine Verbesserung der orientierenden Eigenschaften von *poly-30* als Mesogen zu berichten. Gegenüber den in Kapitel 4.3.1 für die Polyisocyanate *poly-28* und *poly-29* zusammengestellten Befunde ist die untere Grenzkonzentration deutlich geringer. Durch die größere Persistenzlänge von *poly-30* ist auch dessen axiales Verhältnis größer als das von *poly-29*. In Kapitel 2.1.4.1 ist erläutert, wie sich hiermit die Verbesserung der flüssigkristallinen Eigenschaften von *poly-30* in lyotrop-flüssigkristallinen Phasen deuten lassen.

Ein direkter Vergleich der Beträge der quadrupolaren Aufspaltung des Lösemittels in den jeweiligen ^2H -NMR-Spektren ist allerdings nicht sinnvoll, da dieser Wert für jedes System charakteristisch verschieden ist und deswegen keine universelle Observable darstellt. Für eine direkte Gegenüberstellung müssen die Spektren des gleichen Analyten in einer Phase mit dem jeweiligen Polymer als Mesogen verglichen werden. Hierfür wurden 26.0 mg von (-)-Isopinocampheol 5 in einem Flüssigkristall von *poly-30* in CDCl_3 gelöst und vermessen. Die Polymerkonzentration betrug 16.1%.

Unter Vernachlässigung des offensichtlich gestörten Signals von C-10, H-10 bei der ^{13}C -chemischen Verschiebung von 19.5 ppm ist das in Abbildung 4-23 links gezeigte CLIP-HSQC-Spektrum von (-)-IPC 5 in der Probe, deren ^2H -NMR-Spektrum in der Zeile b in Abbildung 4-22 gezeigt ist, bemerkenswert.

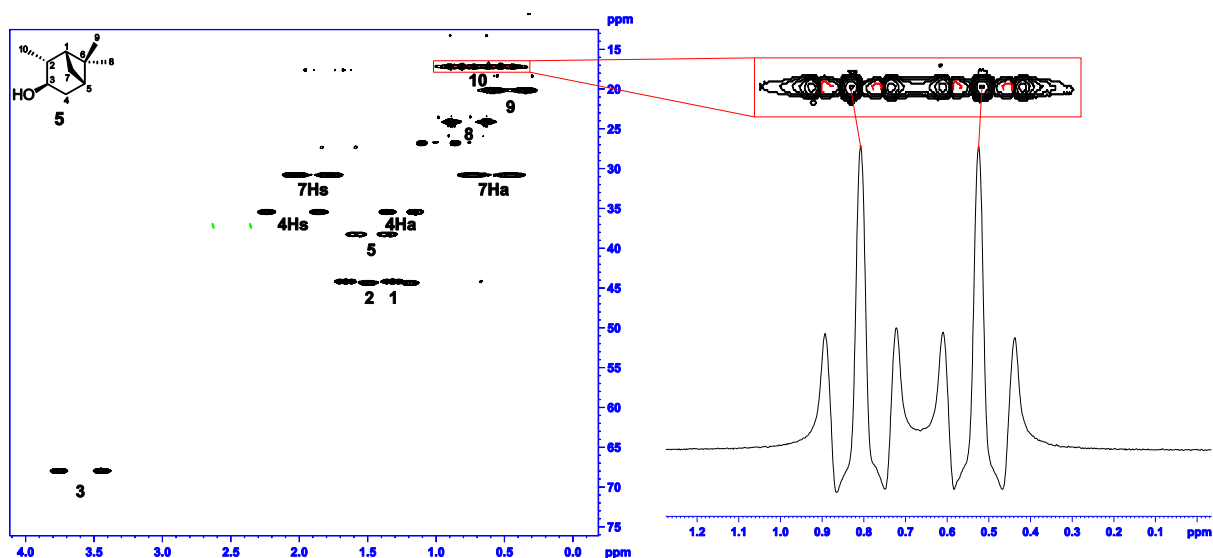


Abbildung 4-23: CLIP-HSQC-Spektrum von 26.0 mg (-)-Isopinocampheol **5** in einer flüssigkristallinen Phase aus CDCl_3 mit 16.1% *poly-30*, gemessen bei einer Feldstärke von 500 MHz und einer Temperatur von 303K. Das Signal von $\text{DMSO-}d_6$ als Lockstandard ist grün eingefärbt. Hervorgehoben ist das Signal des Analyten, das durch einen Anteil an dispersivem Signal keine Lorentzform der Linien aufweist. Zur Veranschaulichung ist die Projektion der horizontalen Spur durch das Signal rechts vergrößert gezeigt.

Im direkten Vergleich mit dem CLIP-HSQC-Spektrum in Abbildung 4-18 zeigt sich, dass keinerlei Restsignal des Polymers zu beobachten ist. Hierfür ist in allererster Linie die deutlich kleinere Polymerkonzentration des Polymers verantwortlich. Zusätzlich ist das hohe Molekulargewicht von *poly-30* mit einer sehr kurzen Relaxationszeit verbunden, weswegen das Polymerrestsignal bei der Detektion keine Rolle spielt. Als Folge ist keines der Signale des Analyten durch Fremdsignale überlagert, sodass alle dipolaren Kopplungen zugänglich erscheinen. In Tabelle 4-12 sind die aus dem in Abbildung 4-23 gezeigten Spektrum experimentell bestimmten RDCs aufgelistet.

Tabelle 4-12: Experimentell bestimmte RDCs für (-)-IPC 5 aus dem in Abbildung 4-23 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.

		$^1J_{\text{CH}}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	D_{CC} (Griesinger) ^[10]
C1	H1	139.5	152.5	6.5	
C2	H2	125.8	172.3	23.2	
C3	H3	139.6	156.7	8.5	
C4	H4s	126	189.6	31.8	
	H4a	126	103.8	-11.1	
C5	H5	143.7	112.5	-15.6	
C6					
C7	H7s	135.4	127	-4.2	
	H7a	136	142.1	3	
C8	H8	123	129	3	-0.8
C9	H9	124.6	116.2	-4.2	1.2
C10	H10	124.4	141.5	8.6	-2.3

Darüber hinaus ist die hohe Auflösung der Signale im Spektrum zu bemerken. In Abbildung 4-24 sind beide CLIP-HSQC-NMR-Spektren nebeneinander gezeigt. Das linke Spektrum ist eine Kopie des in Abbildung 4-18 gezeigten. In rot ist wieder das Polymerrestsignal und in grün das beeinträchtigte Analytsignal eingefärbt. Zum einfachen Vergleich ist rechts daneben das 2D-NMR-Spektrum aus Abbildung 4-23 abgebildet. Hier ist nur das ^1H -Signal der Lockstandardkapillare grün eingefärbt. Obwohl der visuelle Vergleich nur identischem Ausschnitt möglich ist, lässt sich dennoch die höhere Auflösung im rechten Spektrum klar erkennen. Diese viel bessere Auflösung verursacht bei der Bestimmung der dipolaren Kopplungen entsprechend dem, in Abbildung 4-19 beschriebenen, Vorgehen einen kleineren Fehler durch Ablesen.

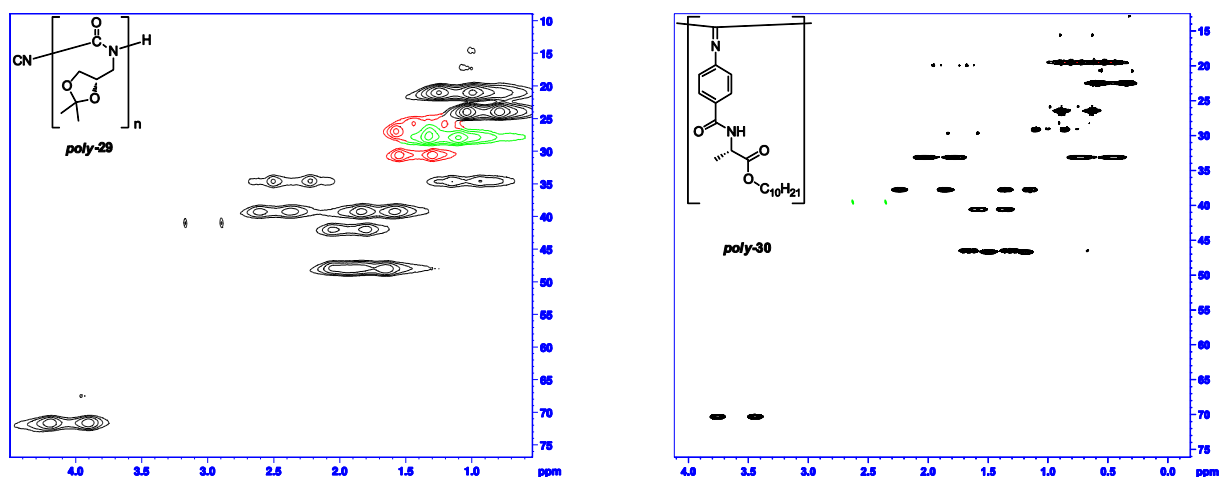


Abbildung 4-24: Gegenüberstellung der CLIP-HSQC-NMR-Spektren von orientiertem (-)-IPC 5: links in Polyisocyanat **poly-29** und CDCl_3 aus Abbildung 4-18 und rechts in Polyphenylisocyanid **poly-30** und CDCl_3 aus Abbildung 4-23.

Trotz dieser offensichtlichen Vorteile ist das Auftreten der Signalform bei der ^{13}C -chemischen Verschiebung von 19,5 ppm eine unerwartete Verkomplizierung des Spektrums.

Bevor die Eignung des Flüssigkristalls aus **poly-30** und CDCl_3 beurteilt wurde, wurde eine vergleichbare Probe der gleichen Charge von thermisch annealtem **poly-30** mit dem Enantiomer (+)-Isopinocampheol **ent-5** des Analyten versetzt. Das CLIP-HSQC-NMR-Spektrum dieser Probe ist in Abbildung 4-25 gemeinsam mit den, in diesem Spektrum aufgetretenen, gestörten Signalen zusammen gestellt.

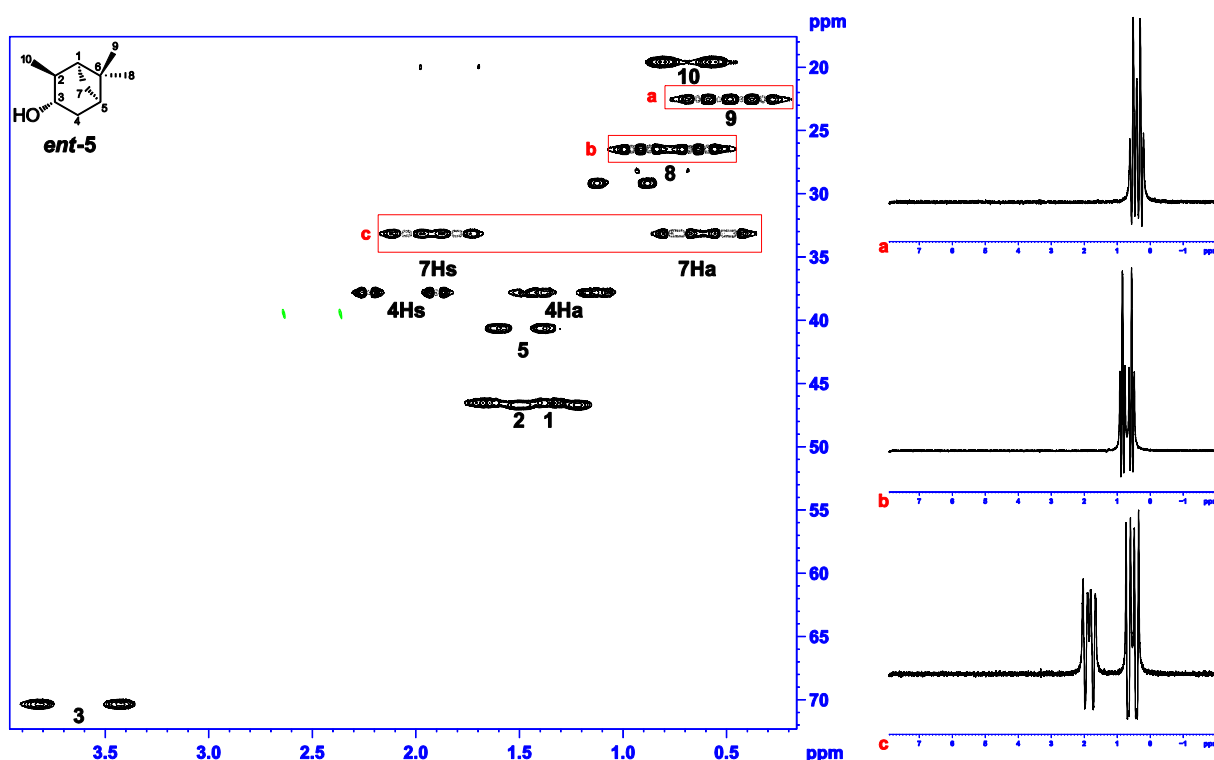


Abbildung 4-25: CLIP-HSQC-Spektrum von 18.5 mg (+)-Isopinocampheol *ent-5* in einer flüssigkristallinen Phase aus CDCl_3 mit 16.5% *poly-30*, gemessen bei einer Feldstärke von 500 MHz und einer Temperatur von 303K. Das Signal von $\text{DMSO}-d_6$ als Lockstandard ist grün eingefärbt. Hervorgehoben sind die Signale des Analyten die durch einen Anteil an dispersivem Signal keine Lorentzform der Linien aufweisen. Zur Veranschaulichung ist jeweils die Projektion der horizontalen Spur durch das Signal gezeigt.

Wie zuvor für (-)-IPC 5 spielt auch im Spektrum von (+)-IPC *ent-5* Polymerrestsignal keine Rolle. Während jedoch bei 5 nur ein Signal durch das Auftreten von dispersivem Anteil betroffen ist, sind im Spektrum von Enantiomer *ent-5* gleich drei Signale betroffen. In Tabelle 4-13 sind die, aus dem CLIP-HSQC-Spektrum in Abbildung 4-25 entnommenen, RDCs aufgelistet.

Tabelle 4-13: Experimentell bestimmte RDCs für (+)-IPC **ent-5** aus dem in Abbildung 4-25 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.

		$^1J_{\text{CH}}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	D_{CC} (Griesinger) ^[10]
C1	H1	139.5	138.7	-0.4	
C2	H2	125.8	155.6	14.9	
C3	H3	139.6	195.1	27.7	
C4	H4s	126	164.2	19.1	
	H4a	126	138.1	6	
C5	H5	143.7	110	-16.9	
C6					
C7	H7s	135.4	122.5	-6.5	
	H7a	136	124.7	-5.6	
C8	H8	123	139.4	8.2	-2.2
C9	H9	124.6	105.9	-9.3	2.6
C10	H10	124.4	121.3	-1.5	0.4

Beim Vergleich der CLIP-HSQC-Spektren in Abbildung 4-23 und Abbildung 4-25 fällt auf, dass bei beiden Enantiomeren von **5** nicht nur die Anzahl der Signale, sondern auch gänzlich verschiedene Signale von diesem Phänomen beeinflusst sind.

Diese Beeinflussung verschiedener Signale für die beiden Enantiomere von **5** zeigt, dass der chirale nichtracemische Flüssigkristall zur Enantiomerenunterscheidung prinzipiell geeignet ist.

Bedenken zum Trotz, dass die mit dispersivem Signal behafteten Peaks eine sinnvolle Auswertung und Entnahme von RDCs aus dem Spektren verhindern könnte, wurden auch aus den CLIP-HSQC-Spektren in Abbildung 4-23, bzw. Abbildung 4-25, RDCs gewonnen. Das Ergebnis der jeweiligen Korrelation zwischen RDC^{epx} und RDC^{theo} ist in Abbildung 4-26 dargestellt. Offensichtlich spielt die Störung des Signals beim Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten keine Rolle. Vielmehr stimmen diese Werte für beide Enantiomere von **5** bemerkenswert gut überein.

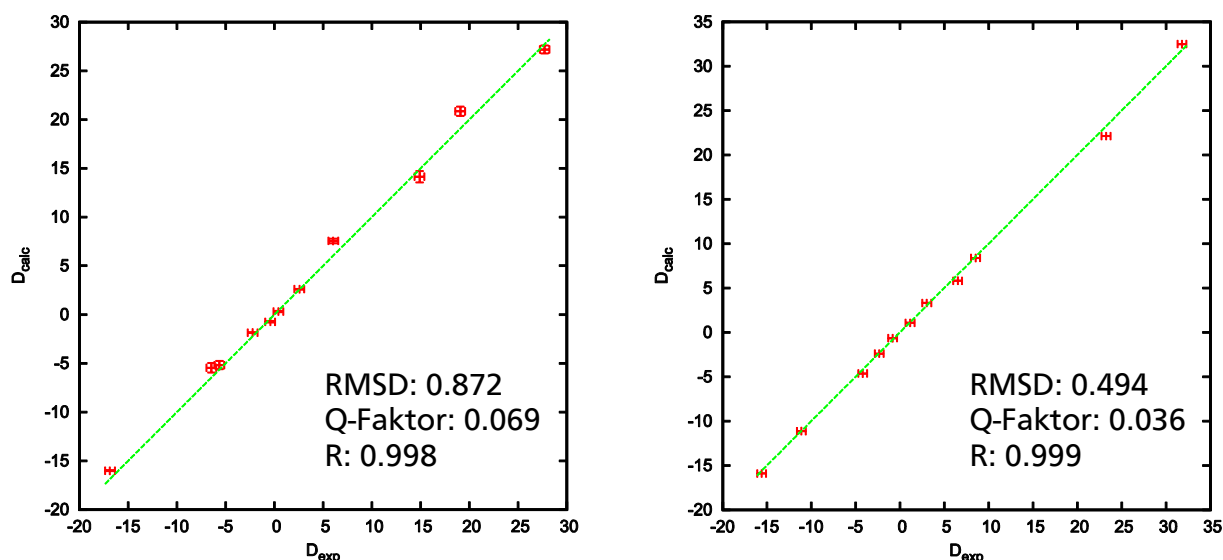


Abbildung 4-26: Gegenüberstellung der Korrelationen von experimentell bestimmten und theoretisch erwarteten RDCs der Enantiomere von Isopinocampheol **5** in LLC-Phasen aus thermisch annealtem *poly-30* in CDCl_3 . Die zugrunde liegenden NMR-Spektren sind in Abbildung 4-23, bzw. Abbildung 4-25 gezeigt. Im linken Graph sind die experimentellen Daten von orientiertem (+)-IPC *ent-5* korreliert, im rechten die von (-)-IPC **5**.

In Abbildung 4-27 sind die RDCs die den Korrelationsplots in Abbildung 4-26 zu Grunde liegen nach Kopplungspartner aufgelöst vergleichend dargestellt.

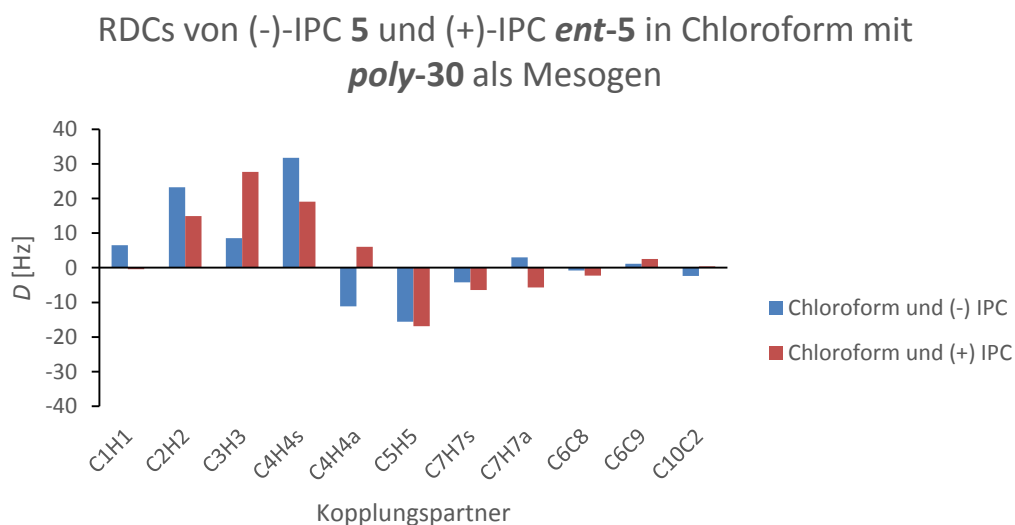


Abbildung 4-27: Gegenüberstellung der RDC-Absolutwerte von (+)-IPC *ent-5* bzw. (-)-IPC **5** in Phasen von *poly-30* in CDCl_3 , die den Korrelationsplots in Abbildung 4-26 zu Grunde liegen.

Hier wird der Unterschied in der Orientierung der beiden Enantiomere von IPC **5** bereits durch die Vorzeichenumkehr, die bei drei der RDCs zu erkennen ist, sofort deutlich.

Die großen Beträge der drei betroffenen RDCs sind entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.1.3 auf den Grad der Orientierung der Analytmoleküle zurück zu führen, die wiederum eine Funktion des orientierenden Mediums ist. Eine der Einflussgrößen auf

das flüssigkristalline Verhalten ist, wie bereits mehrfach bemerkt, die kritische untere Konzentration c_{krit} zur Bildung dieser Phase. Diese kann einem Lösemiteleinfluss unterliegen.

Mit dem Ziel, durch das Herabsenken der c_{krit} den Grad der Orientierung und die Orientierung selbst zu verändern, wurden Versuche unternommen die annealten Polymere vom Typ *poly-30* auch in anderen deuterierten Lösemitteln als Mesogene einzusetzen. Abgeleitet von den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Befunden über das Verhalten von Polyisocyanaten als Mesogene in flüssigkristallinen Systemen mit aromatischen Lösemitteln wurde Toluol als Lösemittel für Flüssigkristalle mit *poly-30* als Mesogen ausgewählt.

Gegenüber dem, bei Poly-*R*-2,6-dimethylheptylisocyanat *poly-28* eingesetzten, Benzol bringt Toluol den Vorteil, dass das flüssige Phasengebiet von Toluol, verglichen mit dem von Benzol, bei Normaldruck mehr als doppelt so groß ist. Über dieses Argument hinaus, ist aus den Annealingexperimenten bekannt, dass Toluol ein geeignetes Lösemittel für Polyphenylisocyanide vom Typ *poly-30* ist.

An einer ersten flüssigkristallinen Probe wurde die kritische untere Grenzkonzentration von thermisch annealtem *poly-30* in Toluol bestimmt. Im Fall eines binären Flüssigkristalls konnte c_{krit} auf 11.10% Polymer bei 300K bestimmt werden. Wie sich im späteren Verlauf der Untersuchungen an dieser Probe zeigte, ist es angebracht nur die quadrupolare Aufspaltung des Signals der Methylgruppe des Toluol- d_8 anzugeben. Diese liegt bei 26.65 Hz. Im vorliegenden Fall unterliegt die Aufspaltung der Signale der arylischen Deuteronen, vor allem in Abhängigkeit der Messtemperatur, nichtlinearen Veränderungen, was auf die höhere Ordnung dieses Spinsystems zurück geführt wird.^[120] Die Magnitude der quadrupolaren Aufspaltung der arylischen Signale ist deswegen nicht als geeignete Referenz anzusehen.

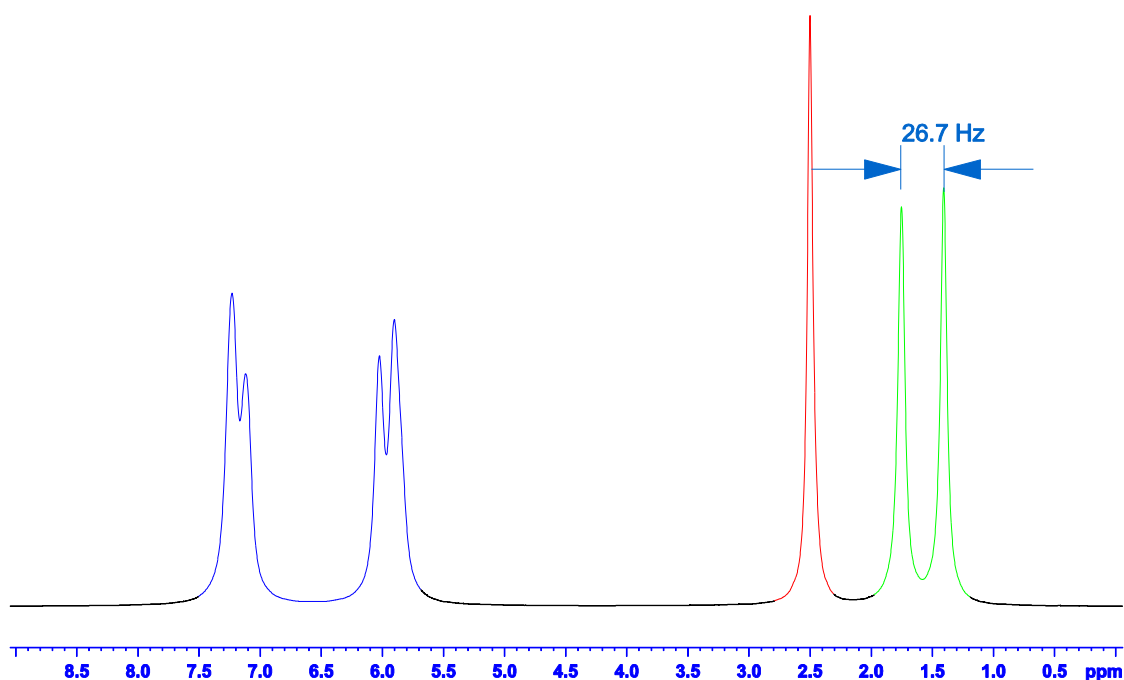


Abbildung 4-28: ^2H -NMR Spektrum von Toluol- d_8 mit thermisch annealtem *poly-30* ($M_p=5.8 \cdot 10^6$ g/mol; $\text{PDI} = 1.82$; $[\theta]_{\text{nach}} = -25810.8 \text{ [deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{decimol}^{-1}]$) als Mesogen. Das aufgespaltene Lösemittelsignal der Methylgruppe ist grün, das des Arylteils blau eingefärbt, das Signal von DMSO- d_6 als Lockstandard ist rot. Die binäre Probe aus Mesogen und Lösemittel wurde bei 300K vermessen; die Quadrupolaufspaltung des Signals der Methylgruppe beträgt 26.65 Hz.

Das breite flüssige Phasengebiet von Toluol bei Normaldruck bietet die Untersuchung der thermischen Stabilität des flüssigkristallinen Systems mit *poly-30* an. Hierzu wurde eine binäre Probe aus thermisch annealtem *poly-30* bei 12.50% Polymer in Toluol- d_8 gelöst und zunächst bei 320K im NMR-Spektrometer temperiert. Bei dieser Konzentration ist sichergestellt, dass die Probe vollständig anisotrop und die Signale im ^2H -NMR-Spektrum basisliniengetrennt vorliegen. Anschließend wurde eine Serie von ^2H -NMR-Spektren in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen. Zunächst mit abnehmender Temperatur und je zwei K Differenz bis zu einer Temperatur von 250K und anschließend wieder mit zunehmender Temperatur und je fünf K Differenz bis wiederum 320K. Die Probe wurde dabei vor jeder Messung nach Erreichen der gewählten Messtemperatur für fünf Minuten äquilibriert. In Abbildung 4-29 ist die Veränderung der Quadrupolaufspaltung der Methyldeuteronen und der arylischen Deuteronen gegen die Messtemperatur aufgetragen. Aus den Graphen können verschiedene Informationen entnommen werden. Der Verlauf der quadrupolaren Aufspaltung bei mit 2K abnehmender Temperatur je Experiment springt bei 294K für die in grünen Dreiecken gezeigten Arylsignale, während der Verlauf der Kreuze für die Methylsignale nahezu linear erscheint. Die blau gefärbte Vergrößerung dieser

Methylsignale zeigt, dass die Abhängigkeit zwischen quadrupolarer Aufspaltung und Temperatur nicht exakt linear ist, jedoch ein Fit an eine von einer Geraden abweichenden Funktion nicht notwendig ist.

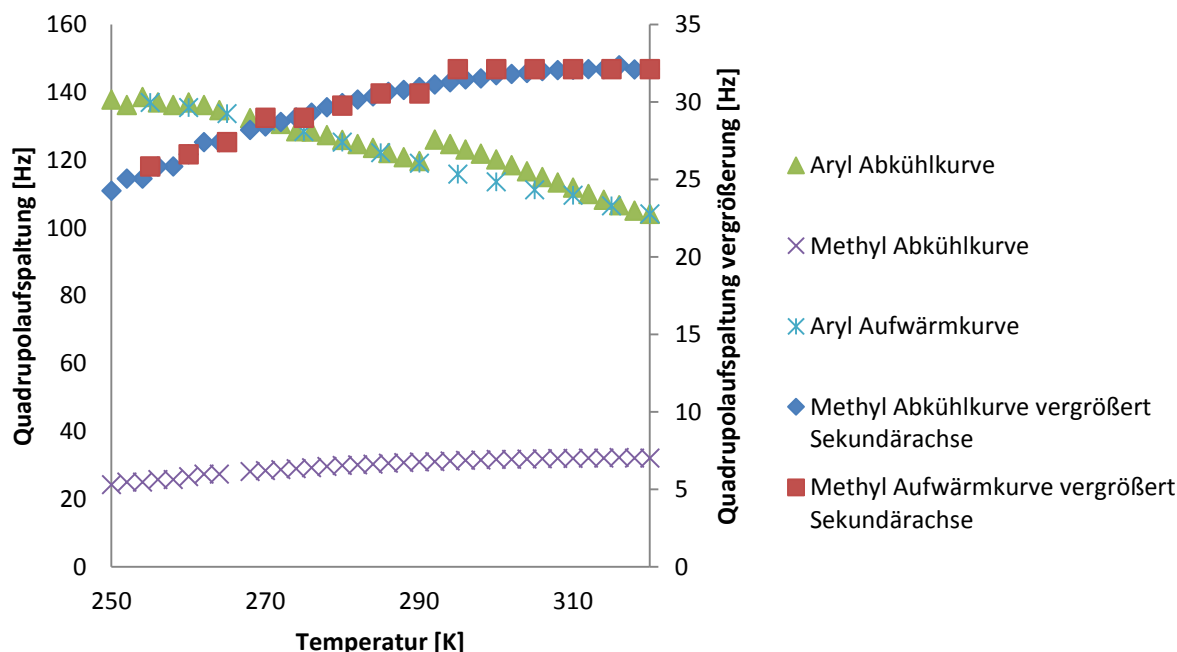


Abbildung 4-29: Verlauf der quadrupolaren Aufspaltung des Lösemittelsignals von Toluol- d_8 in Abhängigkeit der Temperatur in einer Phase mit thermisch annealtem *poly-30* bei einer Polymerkonzentration von 12.5% (bestimmt aus Spektren mit bekannter Konzentration und vergleichbarer Quadrupolaufspaltung). In rot, mit x sowie mit * sind die Aufspaltungen der Aryl- bzw. Methylsignale auf der linken y-Achse abgebildet, in blau und rot die Vergrößerung der Methylsignale auf der rechten y-Achse; gemessen wurde beginnend bei 320K absteigend mit je 2K Unterschied bis 250K, ab dort mit je 5K Unterschied aufsteigend bis 320K, diese Reihe ist als Aufwärmkurve bezeichnet; für alle Experimente wurde eine Wartezeit von 300 Sekunden nach Erreichen der vorgewählten Messtemperatur gewählt um den stationären Zustand der Probe zu gewährleisten. Das Experiment bei 266K wurde nicht durchgeführt, der Datenpunkt steht nicht zur Verfügung.

Der Verlauf der quadrupolaren Aufspaltung bei wieder ansteigender Temperatur ist offenbar nicht vollständig deckungsgleich mit dem, bei absteigender Temperatur. Die Arylsignale springen nicht mehr und die Methylsignale zeigen eine deutliche Streuung. Da nicht ausgeschlossen ist, dass die Schrittweite der Temperaturänderung sowohl bei der Temperaturniedrigung als auch bei der -erhöhung zu groß gewählt wurde, wurde eine weitere Experimentreihe durchgeführt. Es wurde wiederum eine flüssigkristalline Phase aus 12.45% thermisch annealtem *poly-30* in Toluol- d_8 hergestellt und von dieser Probe ^2H -NMR-Spektren aufgezeichnet.

Dabei wurden bei willkürlich veränderten verschiedenen Temperaturen Reihen von neun Experimenten mit identischer Messtemperatur durchgeführt. Die Dauer zum

Äquilibrieren der Probe wurde wieder auf fünf Minuten ab Erreichen der Messtemperatur eingestellt, um zu zeigen, dass diese Spanne auch bei größerer Temperaturänderung ausreichend ist. Wie in Abbildung 4-30 gezeigt, verändern sich die quadrupolaren Aufspaltungen zwischen dem ersten und den folgenden Experimenten einer Serie von neun Experimenten bei konstanter Temperatur nicht. Auch bei drastischen Temperaturwechseln von 25K zwischen Experiment neun und zehn genügt die Dauer von fünf Minuten zum Erreichen des Gleichgewichtszustands. Anhand der verschiedenen Serien bei 300K ist zu erkennen, dass es keine Rolle spielt ob die Temperatur gesteigert oder gesenkt wird um das gleiche Verhalten der Probe bei der gewünschten Temperatur zu erreichen.

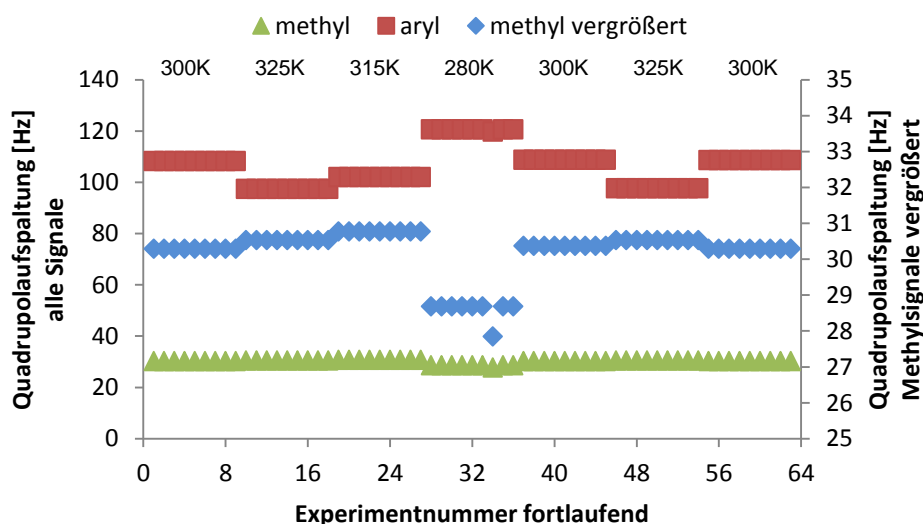


Abbildung 4-30: Ergebnisse der Untersuchungen zum Erreichen des Gleichgewichtszustands einer flüssigkristallinen Phase unter Temperaturwechseln; die binäre Phase besteht aus Toluol- d_8 und thermisch annealtem *poly-30* bei einer Polymerkonzentration von 12.45%. Gezeigt sind jeweils die Quadrupolaufspaltungen des Lösemittelsignals im ^2H -NMR-Spektrum; jedes NMR-Experiment wurde automatisch 300 Sekunden nach Erreichen der vorgewählten Temperatur gestartet; zu jeder Temperatur wurden neun Experimente aufeinander folgend durchgeführt; die Experimente sind fortlaufend von links nach rechts aufgelistet; in grün ist die Quadrupolaufspaltung des Signals der Methyl- in rot die der Arylgruppe, jeweils bezogen auf die linke y-Achse, gezeigt; in blau ist eine Vergrößerung der Datenpunkte für die Methylsignale, bezogen auf die rechte y-Achse, gezeigt; die Temperatur ist jeweils über dem entsprechenden Block in der obersten Zeile des Koordinatensystems gelistet. Der Datenpunkt bei Experiment 34 ist ein Artefakt, das Spektrum ist durch unbekannte Effekte beeinflusst.

Zusätzlich ist die Stabilität der Phase bei allen gewählten Temperaturen auch über längere Zeiträume bemerkenswert. Durch diese Stabilität ist gesichert, dass sich RDCs für einen betrachteten Analyten zuverlässig aus den gemessenen Spektren extrahieren lassen. Darüber hinaus eröffnet sich, zumindest theoretisch, die Möglichkeit durch Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen den Grad der Orientierung und damit

die Magnitude der RDCs an einer vorhandenen Probe zu beeinflussen, ohne deren Zusammensetzung zu verändern.

In der Folge dieser Versuche an binären flüssigkristallinen Phasen aus Toluol- d_8 und *poly-30* als Mesogen wurden ternäre Proben mit jeweils einem Enantiomer von Isopinocampheol 5 als Analyt hergestellt. Die Ergebnisse, die hierbei an einer Phase bei 12.16% Polymer und 19.9 mg (-)-IPC 5 erhalten wurden sind in Abbildung 4-31 graphisch zusammengefasst. Aus dem CLIP-HSQC-Spektrum auf der linken Seite von Abbildung 4-31 kann auch im Fall dieser Probe eine hohe Auflösung ohne Beeinflussung von Analytsignalen durch Signale der Phase erkannt werden. Allerdings ist auch hier das, mit einem roten Kasten markierte, Signal von C-10, H-10 des Analyten mit dispersivem Anteil behaftet. Wie alle übrigen CLIP-HSQC-Spektren an orientierten Phasen wurde auch dieses Spektrum auf das Signal des Lockstandards DMSO- d_6 referenziert. Die spektrale Breite des Spektrums ist mit 10 ppm und der Offsetfrequenz, dem „Einstrahlpunkt“, von 1500 Hz, was 3 ppm entspricht, so gewählt, dass die arylischen Signale des Lösemittels Toluol- d_8 nicht gefaltet worden sind. Vielmehr unterliegen sie einer starken chemischen Verschiebungsanisotropie. Dem gleichen Phänomen unterliegt das Signal des Analyten bei ca. 3.3 ppm.

Die aus dem Spektrum gemessenen RDCs sind in ihrer Größenordnung ebenso geeignet, wie die aus den, in Abbildung 4-26 gezeigten, auf Chloroform basierenden Phasen.

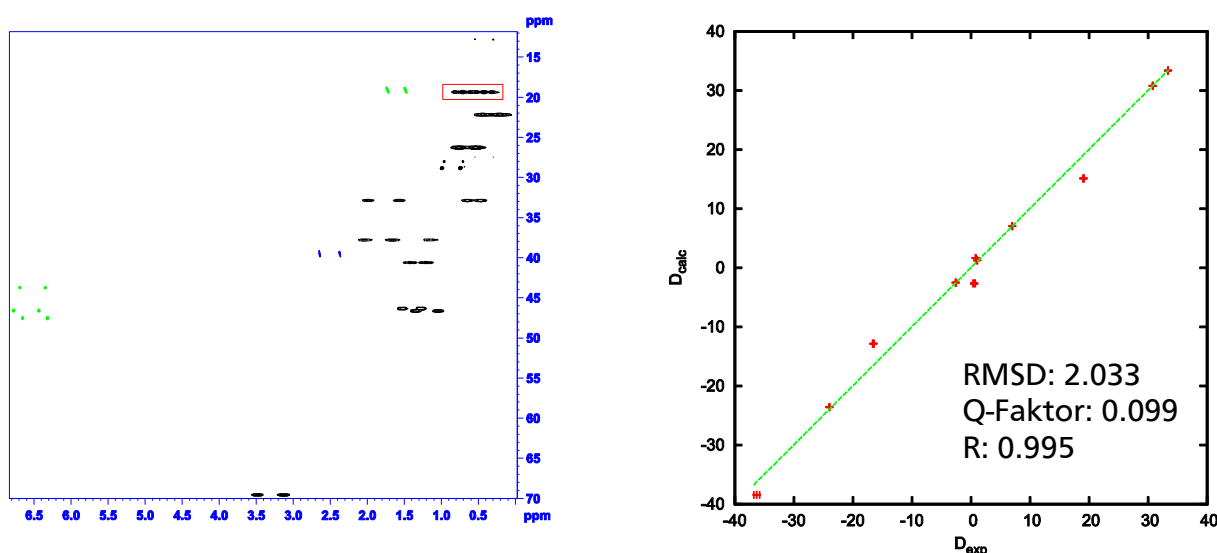


Abbildung 4-31: Ergebnisse der NMR-Experimente an einer orientierten Probe von 19.9mg (-)-IPC 5 in einer flüssigkristallinen Phase aus Toluol- d_8 mit 12.16% *poly-30* als Mesogen. Links das CLIP-HSQC-Spektrum bei 300K, grün gefärbt ist das Lösemittelsignal des Toluol, blau das des DMSO-Lockstandards. Der rote Kasten hebt die Signalgruppe, die mit dispersivem Signal behaftet ist hervor. Rechts der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten RDCs.

In Tabelle 4-14 sind die aus dem CLIP-HSQC-Spektrum in Abbildung 4-31 entnommenen RDCs aufgelistet.

Tabelle 4-14: Experimentell bestimmte RDCs für (-)-IPC **5** aus dem in Abbildung 4-31 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.

		$^1J_{CH}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	D_{CC} (Griesinger) ^[10]
C1	H1	139.5	153.5	7	
C2	H2	125.8	126.9026	0.6	
C3	H3	139.6	177.8	19.1	
C4	H4s	126	187.6	30.8	
	H4a	126	53.5	-36.3	
C5	H5	143.7	110.6	-16.5	
C6					
C7	H7s	135.4	210.2	37.4	
	H7a	136	88.1	-24	
C8	H8	123	115	-4	1.1
C9	H9	124.6	118.7	-3	0.8
C10	H10	124.4	143.3	9.5	-2.6

Leider ist der Spielraum, den die Temperatúrauswahl und die Konzentration des Mesogens auf den Orientierungsgrad erlaubt, nicht groß genug, um die RDCs auf ein kleineres Maß zu reduzieren. Trotzdem ist die Kompatibilität der Phase aus *poly-30* in Toluol- d_8 mit (-)-IPC **5** als Analyt bei der sehr guten Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen RDCs im Graph rechts in Abbildung 4-31 ein deutlicher Erfolg beim Einsatz von *poly-30* als Basis für *Alignmentphasen*. Ein sehr ähnliches Bild zeigt sich bei der Untersuchung von (+)-IPC **ent-5** in einer Phase aus Toluol- d_8 mit 12.63% *poly-30*.

Der linke Teil der Abbildung 4-32 zeigt das bei 300K gemessene CLIP-HSQC-Spektrum von 25.5 mg (+)-IPC **ent-5**, das in dieser Phase orientiert ist. Analog zu Abbildung 4-31 wurden die Signale, die mit dispersivem Anteil belegt sind, durch rote Kästen markiert. Das Verhalten der Enantiomeren des Analyten ist, so wie bei den auf Chloroform basierenden Phasen, jeweils unterschiedlich. Zusammen mit den Ergebnissen, die in Abbildung 4-23 und Abbildung 4-25 graphisch aufgearbeitet sind,

zeigt sich, dass jeweils die gleichen Signale des jeweiligen Enantiomer von Isopinocampheol 5 disperse Anteile besitzen. Da das Lösemittel keine Rolle spielt, muss es sich um eine spezifische Wechselwirkung zwischen Mesogen und Analyt handeln. Im rechten Teil von Abbildung 4-32 ist die Korrelation zwischen gemessenen und berechneten RDCs zu erkennen. Wie zuvor bei (-)-IPC 5 stimmen auch für (+)-IPC *ent*-5 die experimentellen Werte sehr gut mit den berechneten überein.

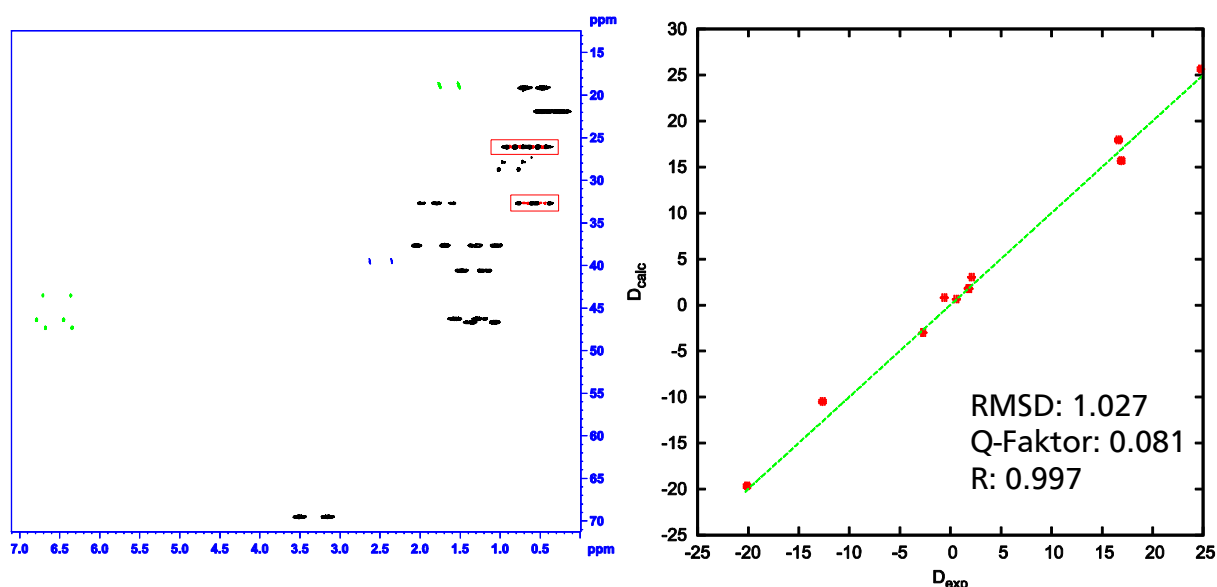


Abbildung 4-32: Ergebnisse der NMR-Experimente an einer orientierten Probe von 25.5mg (+)-IPC *ent*-5 in einer flüssigkristallinen Phase aus Toluol- d_8 mit 12.63% *poly*-30 als Mesogen. Links das CLIP-HSQC-Spektrum bei 300K, grün gefärbt ist das Lösemittelrestsignal von Toluol, blau das des DMSO-Lockstandards. Die roten Kästen heben die Signalgruppen hervor, die mit dispersivem Signal behaftet sind. Rechts der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten RDCs.

Die aus dem CLIP-HSQC-Spektrum in Abbildung 4-32 entnommenen RDCs sind in Tabelle 4-15 aufgelistet.

Tabelle 4-15: Experimentell bestimmte RDCs für (+)-IPC **ent-5** aus dem in Abbildung 4-32 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.

		$^1J_{\text{CH}}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	D_{CC} (Griesinger) ^[10]
C1	H1	139.5	143.7	2.1	
C2	H2	125.8	159.6	16.9	
C3	H3	139.6	172.9	16.6	
C4	H4s	126	175.6	24.8	
	H4a	126	129.5	1.8	
C5	H5	143.7	142.5	-0.6	
C6					
C7	H7s	135.4	95.2	-20.1	
	H7a	136	110.7	-12.6	
C8	H8	123	142.9	9.9	-2.7
C9	H9	124.6	111.2	-6.7	1.8
C10	H10	124.4	120	-2.2	0.6

Diesen Ergebnissen steht eine deutlich geringere Stabilität der ternären Phasen von **poly-30** in Toluol und (+)-IPC **ent-5** über die Dauer der Messung gegenüber. Bei keiner NMR-Untersuchungen von (+)-IPC **ent-5**, konnte eine Deckungsgleichheit zwischen ^2H -NMR-Spektren der Probe vor und nach der Messung eines CLIP-HSQC-Spektrums beobachtet werden. Diese Beobachtung wurde unabhängig von Polymerkonzentration und der Menge des Analyten für alle Proben gemacht. Das für Abbildung 4-32 ausgewählte CLIP-HSQC-Spektrum ist dasjenige, bei dem der Unterschied der beiden ^2H -NMR-Spektren vor bzw. nach der Messung am geringsten ausgefallen war. In Abbildung 4-33 sind die betreffenden ^2H -NMR-Spektren überlagert gezeigt. Es fallen geringe Abweichungen über die gesamte Breite auf, die bei allen übrigen, in dieser Arbeit vorgestellten, Proben nicht zu beobachten waren.

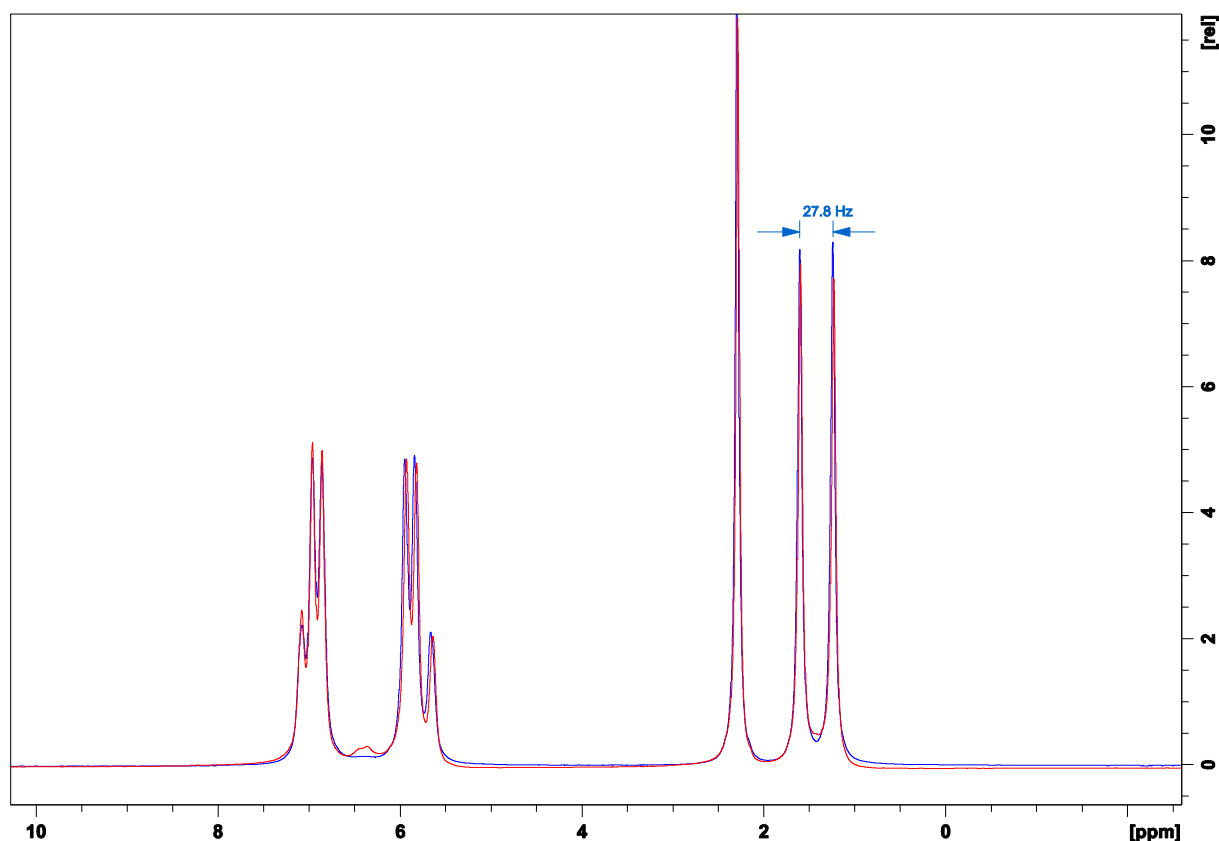


Abbildung 4-33: Überlagerung der ^2D -Spektren vor (blau) und nach (rot) dem CLIP-HSQC-Spektrum aus Abbildung 4-32.

Zum Vergleich der Orientierung sind die Absolutwerte der RDCs aus Tabelle 4-14 und Tabelle 4-15 in Abbildung 4-34 grafisch gegenüber gestellt.

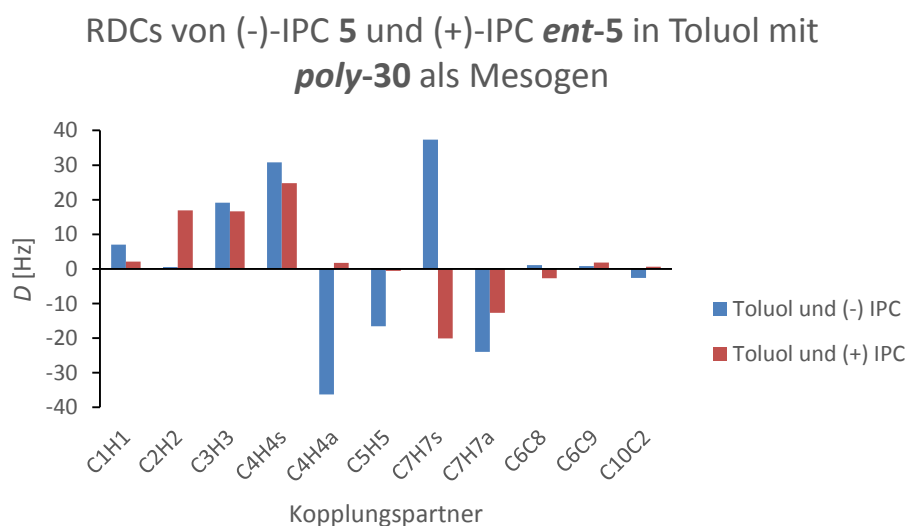


Abbildung 4-34: Gegenüberstellung der RDC-Absolutwerte von (+)-IPC **ent-5** bzw. (-)-IPC **5** in Phasen von **poly-30** in Toluol- d_8 aus Tabelle 4-14 und Tabelle 4-15.

Wie bereits angeführt, sind in Abbildung 4-33 diejenigen ^2H -NMR-Spektren überlagert, die vor bzw. nach einem CLIP-HSQC-NMR-Spektrum mit der geringsten Differenz aufgenommen werden konnten. Wegen dieser Instabilität der Phase mit einem Standardanalyten wie IPC 5, in Verbindung mit der geringen Polarität der Phase und der somit eingeschränkten Bandbreite gegenüber anderen polaren Analyten als Lösemittel auftreten zu können, wurden die Versuche, flüssigkristalline Systeme mit Toluol als Lösemittel einzusetzen, beendet.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse über den Einsatz von Poly-*N*-(4-isocyanobenzoyl)alanindecylester *poly-30* als Mesogen in flüssigkristallinen Phasen erlauben zusammenfassend die Aussage, dass zum einen die thermische Alterung der Polymere einen signifikanten Beitrag zur Verringerung der kritischen unteren Grenzkonzentration der Mesogene hat. Zum anderen ist die Probenpräparation in der Zentrifuge, gerade im Vergleich zur Publikation von Berger *et al.*, von großer Bedeutung.^[49a] Der Vergleich der RDCs in den Graphen in Abbildung 4-27 und Abbildung 4-34 stellt einen ersten Hinweis auf eine unterschiedliche Orientierung der beiden Enantiomere des Analyten IPC 5 dar.

Wie bereits in Kapitel 4.3.2.1 angedeutet, ist die quadrupolare Aufspaltung des Lösemittelsignals im ^2H -Spektrum eine für die vorliegende Zusammensetzung spezifische Größe. Ebenso ist die Größe der dipolaren Kopplungen immer von der Zusammensetzung der Probe abhängig. Um trotz Abweichungen bei der Probenzubereitung von einer zur anderen Probe die Orientierung einzelner Tensoren miteinander vergleichen zu können, bietet sich der so genannte **GCB-Wert** (*generalized cosine β*) an. Der GCB lässt sich aus dem normalisierten Skalarprodukt der Alignmenttensoren A^n der Proben n und m nach Gleichung 4-1 berechnen.^[121]

$$\text{GCB} = \cos \beta = \frac{\langle A^n | A^m \rangle}{|A^n| |A^m|} \quad \text{mit} \quad \langle A^n | A^m \rangle = \sum_{ij} A_{ij}^n A_{ij}^m \quad \text{und} \quad |A| = \sqrt{\langle A^n | A^m \rangle} = \sqrt{\sum_{ij} A_{ij}^2} \quad 4-1$$

Nach Gleichung 4-1 ist der Betrag des GCB-Wertes nahe eins, wenn die betrachteten Tensoren ausgeprägt kollinear und nahe Null, wenn die Tensoren praktisch senkrecht zueinander stehen. Beim Vergleich von Tensoren des gleichen Enantiomers eines Analyten kann so eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der Orientierung getroffen werden. Der Vergleich der Tensoren beider Enantiomere eines Analyten liefert ein Maß für die Enantiodifferenzierung der beiden betrachteten *Alignmentmedien*.

Dieser Vergleich aller Tensoren der Enantiomere von IPC 5 in Phasen mit *poly-30* als Mesogen in CDCl₃ und Toluol-*d*₈ ist in Tabelle 4-16 durch die angegebenen GCB-Werte gezogen.

Tabelle 4-16: Zusammenstellung der GCB-Werte für alle Tensoren beider Enantiomere von IPC 5 in Phasen mit *poly-30* als Mesogen.

	CDCl ₃ (+) IPC <i>ent-5</i>	CDCl ₃ (-) IPC 5	Toluol (+) IPC <i>ent-5</i>
CDCl ₃ (-) IPC 5	-0.92		
Toluol (+) IPC <i>ent-5</i>	0.98		
Toluol (-) IPC 5		-0.82	-0.75

Die Ergebnisse aus Tabelle 4-16 sind ein eindeutiger Beweis für die enantiomerendifferenzierende Wirkung von lyotrop flüssigkristallinen Phasen mit *poly-30* als Mesogen. Es ist also über die Publikation von Berger *et al.* hinaus ganz klar möglich mit solchen Phasen mit verschiedenen organischen Lösemitteln Enantiomere eines Analyten zu unterscheiden.^[49a] Da Berger *et al.* in ihren Studien neben Pyridin 94 nur das Alkaloid Strychnin 2 als Analyt in einer orientierenden Phase aus *poly-30* in CDCl₃ einsetzten konnten aus diesen Arbeiten keine Rückschlüsse auf eine enantiomerendifferenzierende Wirkung gezogen werden.

Aus nicht näher benannten Gründen wurde bei den Untersuchungen durch Berger *et al.* als NMR-Experiment lediglich ein protonengekoppeltes, sogenanntes *gated decoupled*, ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen und zur Bestimmung der RDCs von Strychnin 2 herangezogen. Es bietet sich im Sinne des Vergleichs an, auch für diesen Analyten den Einfluss der geringeren c_{krit} zu untersuchen, die durch das in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Annealing von *poly-30* in CDCl₃ erreicht wurde. Berger *et al.* geben keine Auskunft darüber, ob das in ihren Messungen eingesetzte Polymer zuvor thermisch annealt worden war. Die Phase ist, ausgehend von den Versuchen mit beiden Enantiomeren von IPC 5, über die Zeit einer Messung stabil genug, um anstelle eines eindimensionalen NMR-Experiments, wie dem *gated decoupled* ¹³C, ein CLIP-HSQC-Experiment mit entsprechend vielen Scans für eine hohe Auflösung durchzuführen. Die Informationsfülle ist hierbei erwartungsmäßig wesentlich größer. Das in Abbildung 4-35 links gezeigte ²H-NMR-Spektrum von CDCl₃ in der Phase aus *poly-30* bei 20.97% Polymeranteil besitzt jedoch eine sehr schlechte Auflösung. Die Phase wurde aus einer Portion des thermisch annealten *poly-30*, mit einem M_p von $8.0 \cdot 10^5$ g/mol, einem PDI von 1.92 und einem $[\eta]_{nach}$ von $-23,66 \cdot 10^3$ deg·cm²·decimol⁻¹,

hergestellt und beinhaltet Strychnin **2** im Verhältnis von ungefähr 1:4 bezogen auf die Polymermasse. Neben der schlechten Auflösung ist der rechte Ast des aufgespaltenen CDCl_3 -Signals vom Signal des $\text{DMSO}-d_6$ in der Lockstandardkapillare überlagert. Wegen dieser Überlagerung wurde die quadrupolare Aufspaltung des CDCl_3 -Signals durch Messung vom linken Maximum bis zum Minimum und Verdoppeln dieses Betrags bestimmt. Das Vorgehen ist durch die rote bzw. grüne Markierung angedeutet. Die schlechte Auflösung im ^2H -NMR-Spektrum überträgt sich auch auf das CLIP-HSQC-Spektrum, das als Ausschnitt im rechten Teil von Abbildung 4-35 gezeigt ist. Trotzdem erlaubt das CLIP-HSQC-Spektrum in Abbildung 4-35 eine Zuordnung der Signale des Analyten. Auch das von Berger *et al.* publizierte *gated decoupled* ^{13}C -NMR-Spektrum ist nicht gut aufgelöst.^[49a]

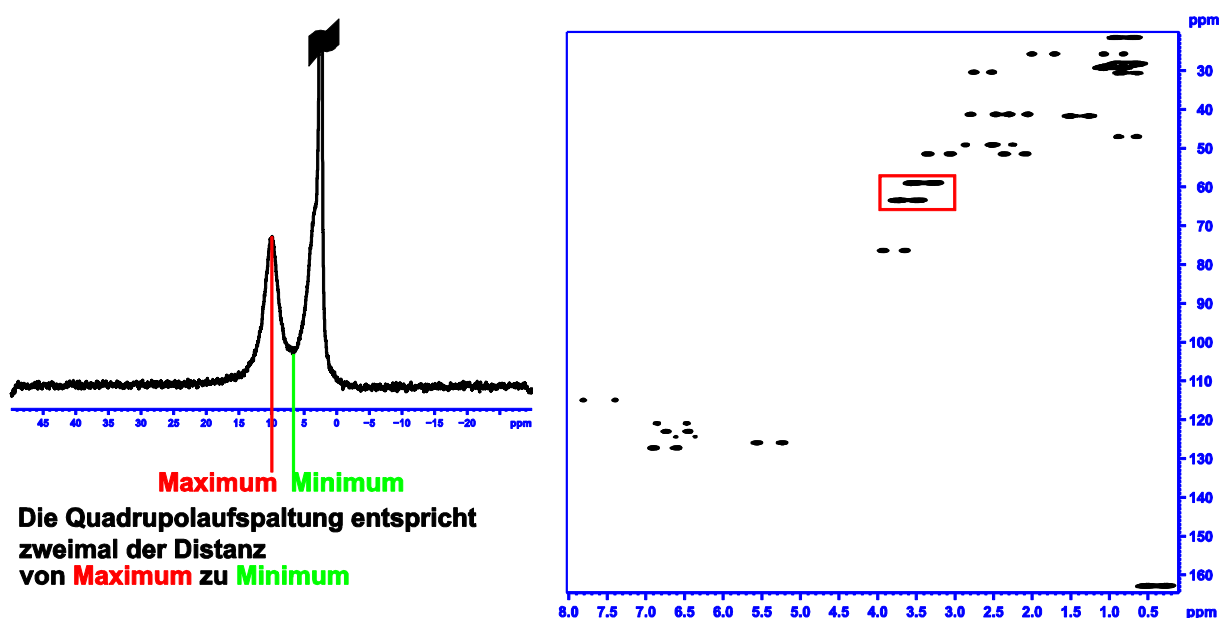


Abbildung 4-35: NMR Spektren zur Charakterisierung der Phase aus *poly-30* mit Strychnin **2** in CDCl_3 bei 20.97% Polymer und einem Verhältnis von Mesogen zu Analyt von 1:4. Links das ^2H -NMR-Spektrum zur Bestimmung der Quadrupolaufspaltung; in rot ist das Maximum, in grün das Minimum markiert. Die Quadrupolaufspaltung wird durch Verdopplung der Distanz des isolierten Maximums zum Minimum zu 528.9 Hz bestimmt. Rechts ist der Ausschnitt des CLIP-HSQC-NMR-Spektrums gezeigt, das unmittelbar im Anschluss an das ^2H -NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Beide Spektren wurden bei 300K aufgenommen. Der rote Kasten im CLIP-HSQC-Spektrum schließt diejenigen Signale ein, die wegen Überlagerungen eine Extraktion von $^1J_{\text{C-H}}$ nicht erlauben.

Die Extraktion der ^1H - ^{13}C -Gesamtkopplungskonstanten aus dem CLIP-HSQC-Spektrum liefert die in Tabelle 4-17 gelisteten 18 der maximal 22 möglichen RDCs. Die verbleibenden vier Kopplungen sind nicht aus dem CLIP-HSQC-Spektrum zu extrahieren.

Tabelle 4-17: Auflistung der isotropen Kopplungskonstanten $^1J_{C-H}$, der Gesamtkopplungskonstanten $^1\mathcal{J}_{C-H}$ und der berechneten RDCs $^1D_{C-H}$ für die entsprechenden Kopplungen, entnommen aus dem CLIP-HSQC-Spektrum in Abbildung 4-35.

Kohlenstoffatom	Proton	$^1J_{CH}[\text{Hz}]$	$^1T[\text{Hz}]$	$D_{CH} [\text{Hz}]$
C3	H3	158.5	149.2	-4.7*
C22	H22	158.6	163.7	2.6
C2	H2	159.7	142.5	-8.6*
C1	H1	158.3	193.0	17.4
C4	H4	168.3	205.9	18.8
C12	H12	148.9	141.6	-3.6
C23	H23a	145.3	-	n.b.
	H23b	137.0	-	n.b.
C16	H16	146.5	-	n.b.
C8	H8	144.8	-	n.b.
C20	H20a	138.3	145.2	3.4*
	H20b	138.1	137.5	-0.3
C18	H18a	146.7	172.5	12.9
	H18b	130.8	137.0	3.1*
C13	H13	124.8	119.1	-2.9
C17	H17a	133.0	-	n.b.
	H17b	133.0	-	n.b.
C11	H11a	135.2	164.0	14.4
	H11b	125.6	112.4	-6.6
C14	H14	131.0	117.7	-6.6
C15	H15a	130.9	147.3	8.2*
	H15b	129.7	128.2	-0.7

Die mit * gekennzeichneten experimentellen RDCs wurden bei einer der Berechnungen mit RDC@hotFCHT absichtlich nicht berücksichtigt.

Die RDCs wurden analog zu den Untersuchungen an Isopinocampheol 5 in Berechnungen mit dem Programm RDC@hotFCHT verwendet. Der bekannte Korrelationsgraph ist in Abbildung 4-36 links zu sehen. Da einige RDCs deutlich abweichend von der Winkelhalbierenden liegen, wurde die Berechnung erneut mit einer geringeren Anzahl an RDCs durchgeführt. In Tabelle 4-17 sind die RDCs, die nicht berücksichtigt wurden mit einem * gekennzeichnet. Es handelte sich dabei um die,

subjektiv am stärksten fehlerbehafteten Signale. Die Korrelation der Daten aus dieser Berechnung an den 11 verbleibenden RDCs ist in Abbildung 4-36 rechts eingefügt. Offensichtlich ist die Korrelation hier wesentlich besser, als im Fall der Berechnung unter Zuhilfenahme aller verfügbaren RDCs. Entsprechend der Ausführungen in Kapitel 2.1 ist dieses Vorgehen auf jeden Fall legitim, da der Alignmenttensor mit der Verwendung von 11 RDCs immer noch überbestimmt ist.

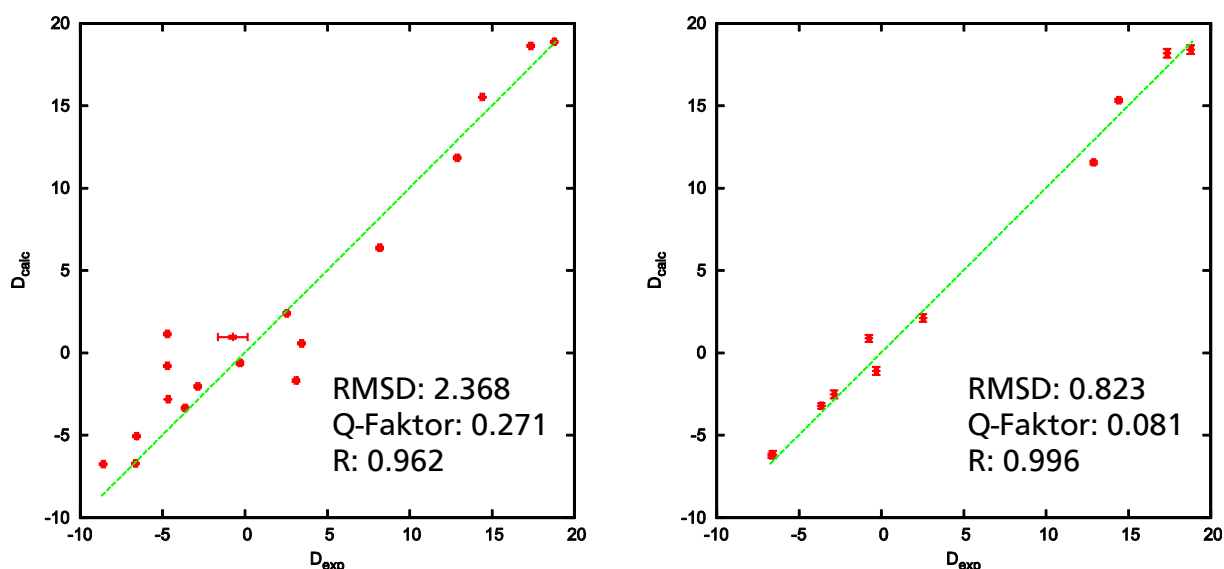


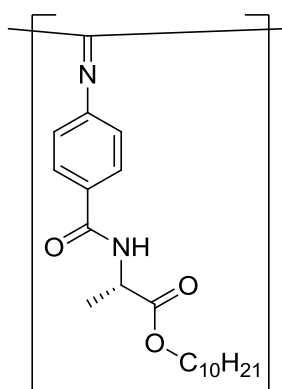
Abbildung 4-36: Gegenüberstellung der Korrelationsgraphen zu den Berechnungen mit RDC@hotFCHT an den RDCs, die aus dem CLIP-HSQC-Spektrum in Abbildung 4-35 erhalten wurden. Links die Korrelation unter Verwendung aller RDCs, rechts die Korrelation unter Vernachlässigung der in Tabelle 4-17 mit * gekennzeichneten RDCs.

Vergleichend mit den publizierten Daten von Berger *et al.* fällt auf, dass die Beträge der RDCs in der vorliegenden Arbeit kleiner sind.^[49a] Besonders das Maximum, welches von Berger *et al.* für die Kopplung zwischen C⁴ und H⁴ mit 39.5 Hz angegeben ist, konnte in der vorliegenden Arbeit zu 18.8 Hz bestimmt werden, ein Wert, der mit dem berechneten Wert nach beiden Graphen in Abbildung 4-35 sehr gut übereinstimmt. Leider wird in der Arbeit von Berger *et al.* keine Aussage über die Quadrupolaufspaltung des Lösemittelsignals im ²H-NMR-Spektrum der Probe gemacht, an der das *gated decoupled* ¹³C-NMR-Spektrum von Strychnin **2** aufgenommen wurde.^[49a] Dies hätte einen genaueren Vergleich der publizierten Daten mit den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werten erlaubt. Daher bleibt nur die Feststellung, dass durch die Optimierung des Polymers mittels Annealing und der Probenpräparation durch Zentrifugieren die Orientierung des Analyten weiter in den Bereich des *weak alignment* gebracht werden konnte.

Im Verlauf der Untersuchungen an Strychnin **2** in weiteren Phasen von *poly-30* in CDCl_3 wurde die Beobachtung gemacht, dass sich bei der Zugabe des Analyten zur binären Phase im Bereich der c_{krit} (binär) ein isotroper Anteil ausbilden kann. Dieses Phänomen ist grundsätzlich bereits aus den Untersuchungen an IPC **5** bekannt und begründet die, in der Regel, höhere Polymerkonzentration in allen ternären Phasen verglichen mit den binären Gegenstücken. Im speziellen Fall von Strychnin **2** wurde allerdings der deutlich und plötzlich auftretende isotope Anteil direkt mit dem Analyten und dessen Eigenschaften in Verbindung gebracht. Strychnin **2** ist ein stark basisches Alkaloid, das sich beispielsweise von Trifluoressigsäure (TFA) **12** protonieren lässt.

Der Einfluss von TFA **12** auf Polymere vom Typ *poly-30* wurde zuerst durch Versuche an verdünnten Proben des Polymers durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im folgenden Unterkapitel zusammengefasst.

4.3.2.2 Einfluss von Trifluoressigsäure **12** auf das chiroptische Verhalten von *poly-30*



poly-30

Da die Vermutung plausibel ist, dass die Zugabe von Säure vor allem auf das Wasserstoffbrückennetzwerk der Mesogene wirkt, wurde ein weiterer Versuch des thermischen Annealings durchgeführt. Hierbei wurde wieder *poly-30* mit $M_n = 3.60 \cdot 10^6$ g/mol und $\text{PDI} = 2.70$ in Toluol gelöst. Als saure Lösung wurde eine Portion dieses Polymers zu 0.2 mg/mL Toluol gelöst und anschließend so viel Trifluoressigsäure **12** zugeben, dass der Anteil an **12** bei ca. 13% lag. Gleichzeitig wurde eine Blindprobe des Polymers zu 0.1 mg/mL in Toluol ohne den Zusatz von Trifluoressigsäure **12** annealt. Die Polymerkonzentration wurde aus der Erfahrung bei der CD-Spektroskopie im Rahmen von früheren Annealingexperimenten gewählt. Anstelle von $[\theta]$ sind die CD-Spektren in Form des dimensionslosen anisotropen Faktors g_{abs} dargestellt.^[116]

Durch die Anwendung von g_{abs} entfällt die Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen CD-Spektren. Der Schritt ist erforderlich, da sich die Konzentration an Polymer im Verlauf des Annealingexperiments verändern hätte haben können und sie somit in der vermessenen Probe zum Zeitpunkt der Messung nicht bekannt war. Die Grundlagen für g_{abs} sind in Kapitel 4.2.6.1 ausgeführt. Die einzelnen, derart aufgearbeiteten, gemessenen CD-Spektren des Annealingexperiments von **poly-30** in Gegenwart von TFA **12** sind in Abbildung 4-37 gezeigt.

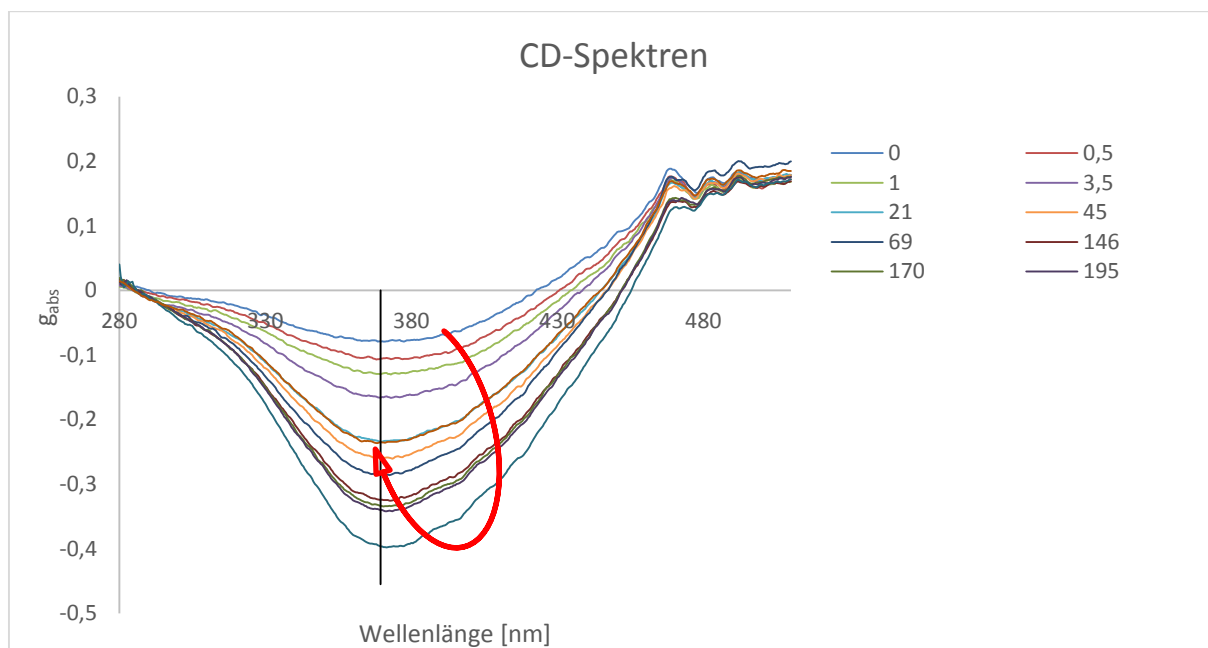


Abbildung 4-37: Zusammenstellung der CD-Spektren in Form der g_{abs} von **poly-30**, mit $M_n = 3.60 \cdot 10^6$ g/mol und PDI = 2.70, im Verlauf des thermischen Annealings in Toluol bei 100°C in Gegenwart von 13% TFA **12**. Die Spektren wurden bei 20°C in Toluol aufgenommen, indem jeweils gleiche Mengen der Lösung entnommen und auf 20°C abgekühlt wurden. Der vertikale schwarze Balken deutet die Wellenlänge von 369.5 nm an. Die Entwicklung des CD-Effekts bei dieser Wellenlänge ist in Abbildung 4-38 verdeutlicht. Der rote Pfeil soll zeigen, dass die Verstärkung des CD-Effekts nach dem Ausfällen aus MeOH wieder zurückgeht.

Die Veränderung des CD-Effekts bei 396.5 nm mit der Dauer des Annealings ist in Abbildung 4-38 graphisch aufgearbeitet. Vergleichend ist in Abbildung 4-38 der Einfluss des Annealings ohne TFA **12** ebenfalls gezeigt. Aus Abbildung 4-37 und Abbildung 4-38 können zwei Informationen entnommen werden. Die Veränderung der Probe mit saurem Additiv verläuft deutlich schneller und ist auch in ihrem Betrag stärker ausgeprägt. Außerdem ist der Einfluss der Säure zu einem gewissen Grad reversibel. Nach Abschluss der thermischen Behandlung wurde das Polymer aus der sauren Probe aus Methanol ausgefällt. Nach der Trocknung wurde dieses Polymer in Chloroform gelöst und erneut im CD-Spektrometer vermessen. Das Ergebnis dieser

Messung entspricht dem blauen Datenpunkt in Abbildung 4-38. Wie sich zeigt, liegt dieser Datenpunkt in der Verlängerung der interpolierten roten Linie, also im Verlauf des Annealings ohne sauren Zusatz.

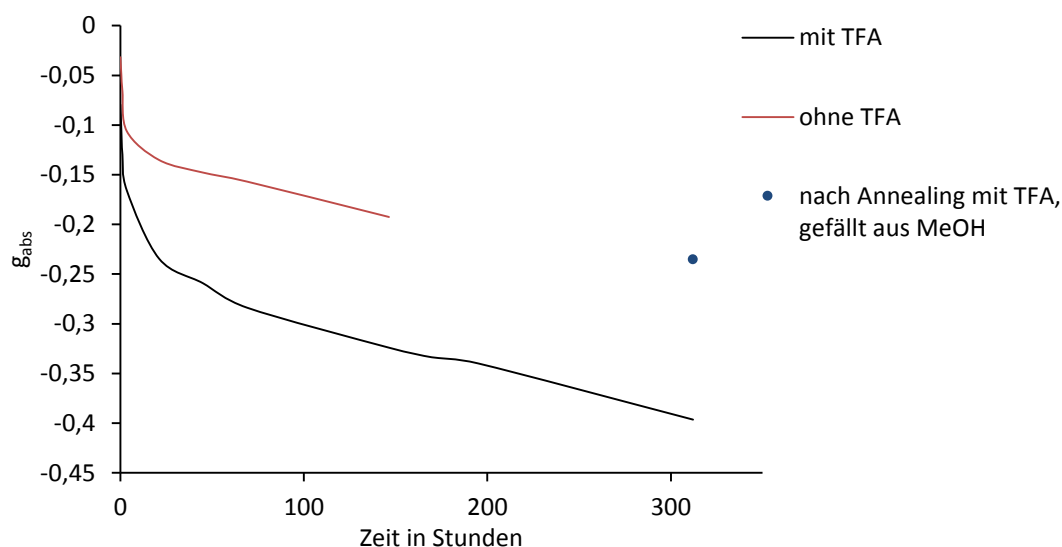


Abbildung 4-38: Verlauf des thermischen Annealings von *poly-30*; es wurde jeweils eine Probe aus dem Experiment JMS-183 in Toluol behandelt; in schwarz bei 0.2 mg/mL in Gegenwart von 13% TFA **12**, in rot bei 0.1 mg/mL ohne saure Additive. Gezeigt ist der Betrag von g_{abs} bei 369.5 nm, vergl. Kapitel 4.2.6.1. Der blaue Datenpunkt wurde erhalten, nachdem die saure Probe aus Methanol gefällt und das Polymer erneut ohne sauren Zusatz in Chloroform vermessen wurde.

Da sich die Lage Absorptionsmaximum kaum von ca. 370 nm verschiebt, der CD-Effekt jedoch stark zunimmt, muss die Anwesenheit von TFA **12** eine Verringerung der Anzahl der Helixumkehrpunkte bewirken. Dieser Effekt ist jedoch reversibel zu dem Punkt, an dem das thermische Annealing ohne saure Additive in den Sättigungszustand läuft. Dies deutet an, dass die Säure den Annealingprozess beschleunigt.

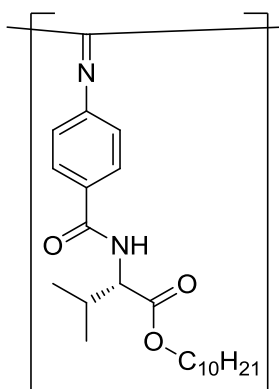
Ausgehend von den Ergebnissen des Annealings unter Einfluss von TFA **12** wurde eingehend, unter anderem durch Verwendung verschiedener Lösemittel, versucht, **12** in NMR-Proben zur Verbesserung der orientierenden Eigenschaften einzusetzen. Bedauerlicher Weise waren bei Verwendung von TFA **12** als Additiv alle gemessenen NMR-Spektren nicht zur Bestimmung von RDCs geeignet. Bei Proben die vor und nach der Messung der CLIP-HSQC-Spektren identische ^2H -NMR-Spektren zeigten, also im Gleichgewicht gemessen worden waren, ließen sich keine Kopplungskonstanten von (+)-IPC *ent-5* entnehmen. Ferner kam es vor, dass die ^2H -NMR-Spektren vor und nach der Messung von CLIP-HSQC-Spektren jeweils nicht identisch waren. Diese Veränderungen zeigen, dass die Probe während der Messung des

CLIP-HSQC-Spektrums nicht im Gleichgewicht war und machen die Entnahme von Kopplungskonstanten unmöglich.

Trotz dieses Rückschlags konnte gerade aus dem Verhalten, das in der CD-Spektroskopie beobachtet wurde, ein Anforderungsprofil für weitere Mesogene auf Polyphenylisocyanidbasis abgeleitet werden.

Am wichtigsten ist die Kontrolle über das Wasserstoffbrückennetzwerk unter Erhalt der apolaren Eigenschaften der Seitenkette. Durch geschickte Wahl der Aminosäure konnten, abgeleitet von den erfolgreichen Mesogenen auf Basis von Polyacetylenen des AK Reggelin, mit *poly-57* und *poly-64* zwei neue Polyisocyanide hergestellt und besonders erfolgreich als Mesogene in orientierenden, lyotrop flüssigkristallinen Phasen eingesetzt werden.^[7a, 7c] In den beiden folgenden Kapiteln sind die Ergebnisse, die anhand dieser Polymere im Bereich des Alignment erzielt werden konnten, zusammengestellt.

4.3.2.3 Orientierende Eigenschaften von Alignmentphasen mit *poly-57* als Mesogen in lyotrop flüssigkristallinen Systemen in der NMR-Spektroskopie



poly-57

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse sind durchweg an nicht thermisch annealten Polymeren als Mesogenen erhalten worden. Von *poly-57* ist aus neuesten Arbeiten in der Arbeitsgruppe Reggelin bekannt, dass es sich thermisch annealen lässt.^[122] Dort wurde das Verhalten des nicht annealten Polymers, bereits bei RT in Lösung sein orientierendes Verhalten und das CD-Spektrum zu verändern, beobachtet. Es muss darauf hingewiesen werden, dass vor dem Einsatz von *poly-57* als Mesogen dieses Polymer sinnvollerweise bis zum Gleichgewicht annealt werden sollte. Auf Annealingexperimente wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet, da bereits

das weiter entwickelte **poly-70** zur Verfügung stand. Aus Zeitgründen wurden die Arbeiten an **poly-57** nicht wiederaufgenommen. Die hier vorgestellten Ergebnisse an **poly-57** sind also in ihrer Vergleichbarkeit auf solche Proben beschränkt, die bei identischem Molekulargewicht des Polymers, identischer Polymerkonzentration, identischer Temperatur eine identische Quadrupolaufspaltung im ^2H -NMR-Spektrum aufweisen. Da diese Bedingungen praktisch kaum zu erfüllen sind, müssen die Ergebnisse als nicht vergleichbar zu anderen *Alignmentmedien* bezeichnet werden. Obwohl die Ergebnisse somit keinen Vergleich zu anderen *Alignmentmedien* erlauben, sollen sie an dieser Stelle dennoch, als Beginn der Verwendung von **poly-57** als Mesogen in lyotrop flüssigkristallinen *Alignmentphasen*, vorgestellt werden.

Die Probenbereitung von lyotrop flüssigkristallinen Phasen mit Polyisocyanide **poly-57** als Mesogen wurde prinzipiell identisch zu **poly-30** durchgeführt.

Unter Verwendung der Zentrifuge ist die Dauer bis zum Erhalt einer homogenen Phase ist für **poly-57** noch einmal deutlich kürzer als für **poly-30** und liegt bei maximal zwei Stunden, ab Zugabe des Lösemittels zum Polymer.

In ersten Experimenten wurde dann zunächst wieder die kritische untere Grenzkonzentration an einer binären Probe aus Mesogen und CDCl_3 als Lösemittel bestimmt. Die c_{krit} für dieses Polymer liegt bei 13.6% Polymer. In Abbildung 4-41 ist gezeigt, dass die Quadrupolaufspaltung für diese Phase mit **poly-57** ca. 50 Hz beträgt.

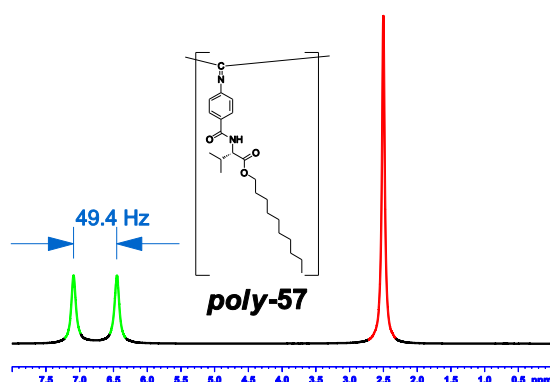


Abbildung 4-39: ^2H -NMR-Spektrum von CDCl_3 in einer binären Probe aus Lösemittel mit 13.6% Polyisocyanid **poly-57** als Mesogen. Das Spektrum wurde bei 300K aufgezeichnet. Das aufgespaltene Lösemittelsignal ist in grün, das des Lockstandards $\text{DMSO}-d_6$ in rot eingefärbt. Die Phase mit **poly-57** zeigt eine Quadrupolaufspaltung von 49.4 Hz.

Wie zuvor für **poly-30** wurden in der Phase mit **poly-57** als Mesogen und CDCl_3 als Lösemittel (-)-IPC 5 und das Enantiomer **ent-5** gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Nach den beschriebenen Erfahrungen bezüglich der Störung der idealen

Signalform in Phasen mit *poly-30* als Mesogen, lag das Augenmerk auch für Phasen aus *poly-57* auf dem Auftreten von Signalen mit dispersivem Anteil.

Aus Abbildung 4-40 lässt sich ableiten, dass in der Kombination aus *poly-57* als Mesogen und (+)-IPC *ent-5* keine der Signale durch dispersiven Anteil gestört sind. Die Größenordnung der RDCs ist in diesem Fall auch als ideal zu bezeichnen.

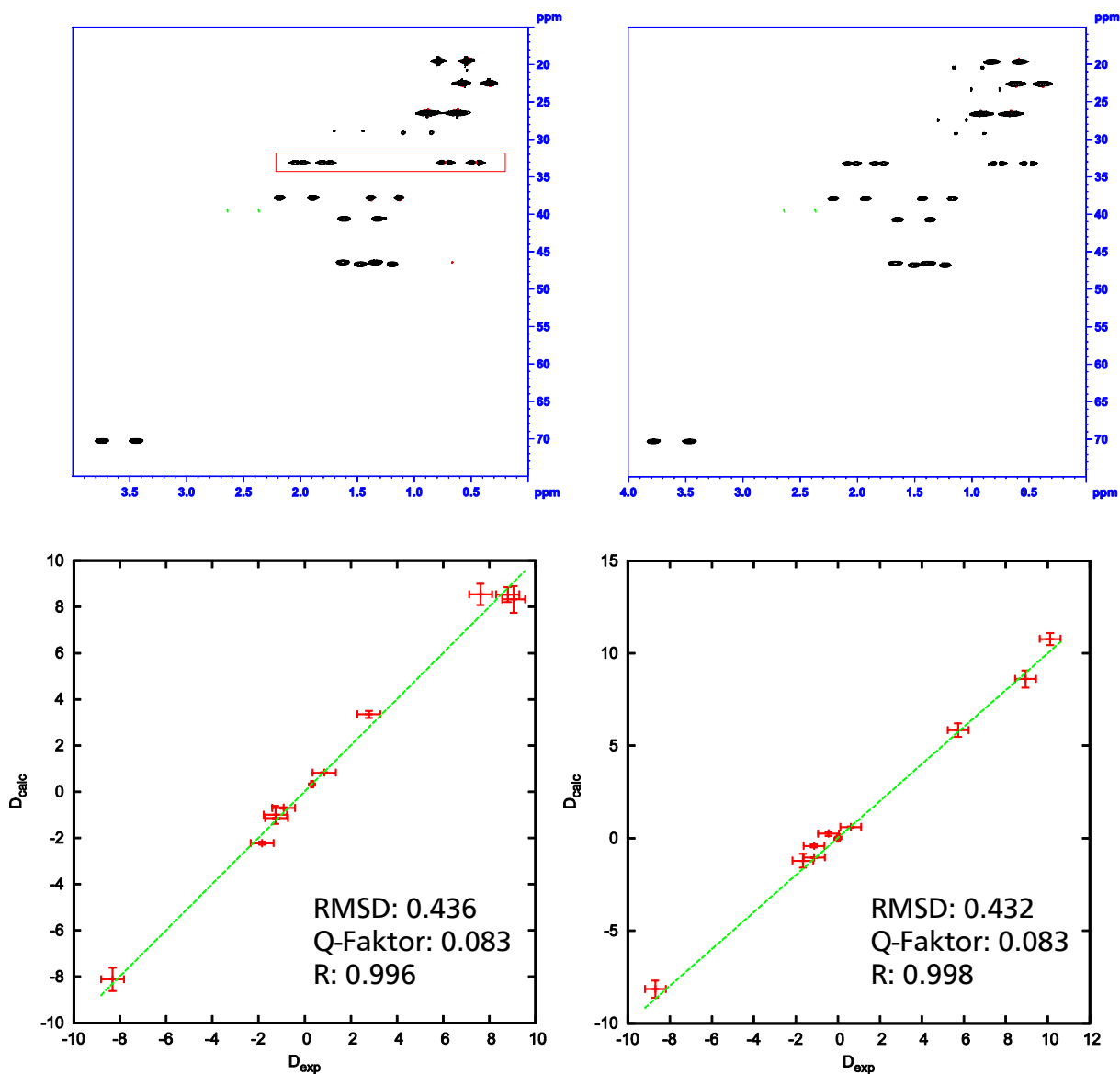
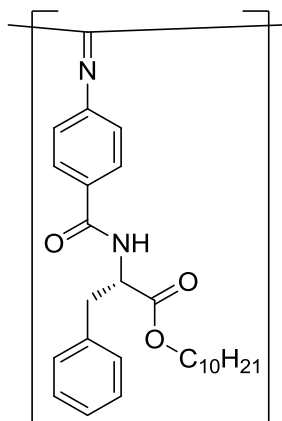


Abbildung 4-40: CLIP-HSQC-NMR-Spektren von (+)-Isopinocampheol *ent-5* (links) bzw. (-)-Isopinocampheol 5 (rechts) in flüssigkristallinen Phasen aus *poly-57* als Mesogen in $CDCl_3$. Die Spektren wurden bei 300K, einer Polymerkonzentration von ca. 18-19% und einem Verhältnis von Mesogen zu Analyt von ca. 3:1 aufgenommen. Unter den Spektren ist jeweils der graphische Vergleich zwischen berechneten und gemessenen RDCs gezeigt. Es sind die Gütekriterien zum jeweiligen Plot angegeben. In den Spektren ist das Restsignal des DMSO- d_6 -Lockstandard grün eingefärbt und um das Signal mit dispersivem Anteil ein roter Kasten gezogen.

Wieder liegt im Vergleich der Korrelationsgraphen in Abbildung 4-40 ein klares Indiz für die Enantiomerendifferenzierung des Analyten durch die Phase. Auf die

Gegenüberstellung der dipolaren Kopplungskonstanten der beiden Enantiomere von IPC 5 in Phasen mit **poly-57** als Mesogen soll hier verzichtet werden, da davon ausgegangen werden muss, dass diese Unterschiede durch verschiedene Orientierung des Analyten in nicht vergleichbaren Phasen hervorgerufen wird.

4.3.2.4 Orientierende Eigenschaften von Alignmentphasen mit **poly-64** als Mesogen in lyotrop flüssigkristallinen Systemen in der NMR-Spektroskopie



poly-64

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse sind durchweg an nicht thermisch annealten Polymeren als Mesogenen erhalten worden. Für **poly-64** berichteten Yashima *et al.*, dass Polymere, die in THF bei RT hergestellt wurden, sich in ihren CD-Spektren über die Dauer von 300h, oder 12.5 Tagen, bei 100°C in Toluol nicht veränderten.^[107] Da die Portion **poly-64**, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und eingesetzt wurde, ebenfalls in THF bei RT polymerisiert wurde, ist es berechtigt, davon auszugehen, dass ein Annealing ebenso die mesogenen Eigenschaften von **poly-64** nicht beeinflusst.

Die Probenbereitung von lyotrop flüssigkristallinen Phasen mit **poly-64** als Mesogen wurde prinzipiell identisch zu **poly-30** und **poly-57** durchgeführt.

Unter Verwendung der Zentrifuge ist die Dauer bis zum Erhalt einer homogenen Phase ist für beide Polymere noch einmal deutlich kürzer als für **poly-30** und liegt, wie bei **poly-57**, bei maximal zwei Stunden, ab Zugabe des Lösemittels zum Polymer.

In ersten Experimenten wurde dann zunächst wieder die kritische untere Grenzkonzentration an binären Proben aus Mesogen und CDCl₃ als Lösemittel bestimmt. Diese liegt bei ca. 13.6% Polymer. In Abbildung 4-41 ist gezeigt, dass an der Probe aus **poly-64** eine Quadrupolaufspaltung von ca. 155 Hz beobachtet wird.

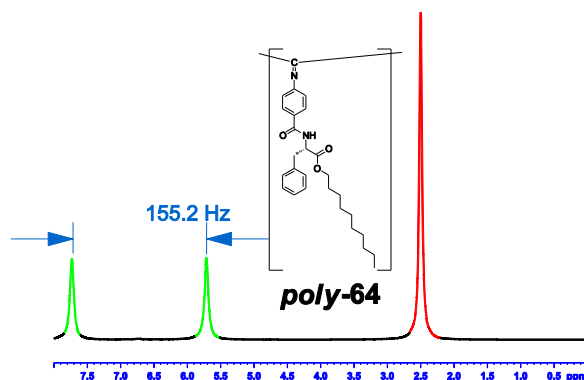


Abbildung 4-41: ^2H -NMR-Spektrum von CDCl_3 in einer binären Probe aus Lösemittel mit 13.5% Polyisocyanid *poly-64* als Mesogen. Das Spektrum wurde bei 300K aufgezeichnet. Das aufgespaltene Lösemittelsignal ist in grün, das des Lockstandards $\text{DMSO}-d_6$ in rot eingefärbt. Die Phase mit *poly-64* zeigt eine Quadrupolaufspaltung von 155.2 Hz. Zu beachten gilt, dass das Spektrum einen minimalen Anteil eines Signals von isotropem CDCl_3 aufweist, weswegen α_{krit} für dieses Polymer mit 13.6% angegeben wird anstatt der 13.5%, die in der vermessenen Probe vorlagen.

Auch in der Phasen mit *poly-64* als Mesogen und CDCl_3 als Lösemittel wurde (-)-IPC 5 bzw. das Enantiomer *ent-5* gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

In Abbildung 4-42 ist verdeutlicht, dass sich auch mit dem phenylalaninbasierten Polymer *poly-64*, wie für *poly-30* bzw. *poly-57*, und beiden Enantiomeren von IPC 5 zusammen erneut gestörte Signale finden. Anders als für *poly-30* ist hier bemerkenswerter Weise in beiden Kombinationen das gleiche Signal betroffen. In der unteren Hälfte von Abbildung 4-42 ist der Vergleich von theoretischen und experimentellen RDCs graphisch gezeigt. Es lässt sich auf einen Blick ablesen, dass die Korrelation hoch ist. Die Magnituden der RDCs, mit ca. 0.1 J, zeigen, dass die Enantiomere von 5 in dieser Phase schwach orientiert werden.

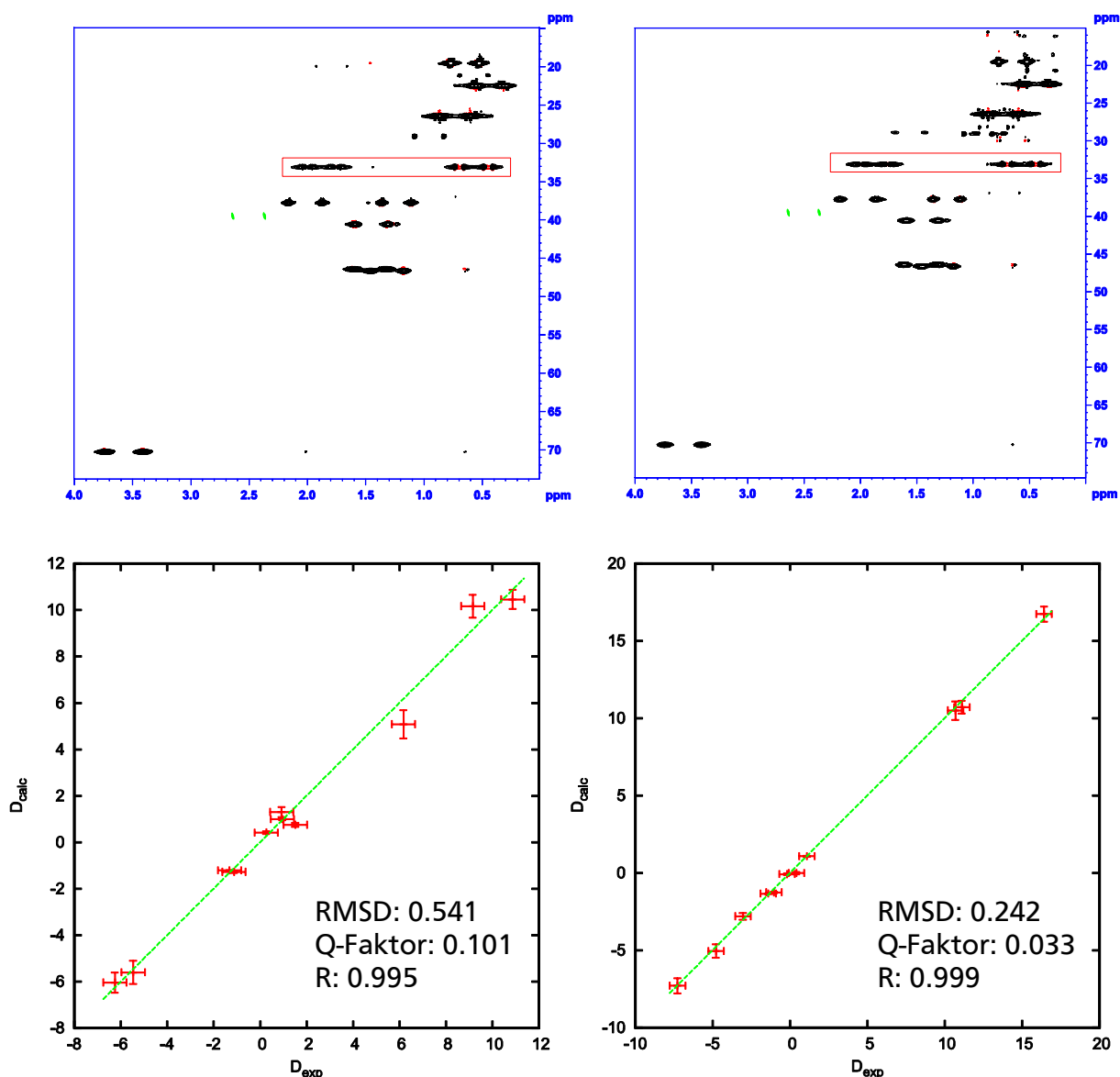


Abbildung 4-42: CLIP-HSQC-NMR-Spektren von (+)-Isopinocampheol *ent-5* (links) bzw. (-)-Isopinocampheol **5** (rechts) in flüssigkristallinen Phasen aus *poly-64* als Mesogen in CDCl_3 . Die Spektren wurden bei 300K, einer Polymerkonzentration von ca. 17% und einem Verhältnis von Mesogen zu Analyt von ca. 3:1 aufgenommen. Unter den Spektren ist jeweils der graphische Vergleich zwischen berechneten und gemessenen RDCs gezeigt. In den Spektren ist das Restsignal des DMSO- d_6 -Lockstandard grün eingefärbt und um die Signale mit dispersivem Anteil ein roter Kasten gezogen.

Im Vergleich der Korrelationsgraphen in Abbildung 4-42 lässt sich die Enantiomerendifferenzierung des Analyten durch die Phase bereits erahnen. In Tabelle 4-18 und Tabelle 4-19 sind die gemessenen Gesamtkopplungskonstanten und die berechneten RDCs aus den jeweiligen CLIP-HSQC-NMR-Spektren in Abbildung 4-42 für (-) IPC **5** und (+) IPC *ent-5* den Atompositionen zugeordnet.

Tabelle 4-18: Experimentell bestimmte RDCs von (-) IPC **5** aus dem rechten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-42 mit *poly-64* als Mesogen.

		$^1J_{CH}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	D_{CC} (Griesinger) ^[10]
C1	H1	139.5	140.3	0.4	
C2	H2	125.8	147.2	10.7	
C3	H3	139.6	161.8	11.1	
C4	H4s	126	158.8	16.4	
	H4a	126	119.9	-3.0	
C5	H5	143.7	141.6	-1.1	
C6					
C7	H7s	135.4	120.8	-7.3	
	H7a	136	126.4	-4.8	
C8	H8	123	133.4	5.2	-1.4
C9	H9	124.6	116.8	-3.9	1.1
C10	H10	124.4	125.9	0.7	-0.2

Tabelle 4-19: Experimentell bestimmte RDCs von (+) IPC **ent-5** aus dem rechten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-42 mit *poly-64* als Mesogen.

		$^1J_{CH}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	D_{CC} (Griesinger) ^[10]
C1	H1	139.5	142.5	1.5	
C2	H2	125.8	138.1	6.2	
C3	H3	139.6	161.3	10.9	
C4	H4s	126	144.3	9.2	
	H4a	126	127.8	0.9	
C5	H5	143.7	141.4	-1.1	
C6					
C7	H7s	135.4	124.5	-5.5	
	H7a	136	123.5	-6.3	
C8	H8	123	132.7	4.8	-1.3
C9	H9	124.6	117.7	-3.5	1.0
C10	H10	124.4	122.5	-0.9	0.3

Wie in Kapitel 4.3.2.1 für *poly-30* geschehen, wird der Unterschied in der Gegenüberstellung der dipolaren Kopplungskonstanten der beiden Enantiomere von IPC 5 deutlich gemacht. In Abbildung 4-43 ist dieser Vergleich für die beiden Enantiomere von IPC 5 in Phasen mit *poly-64* als Mesogen dargestellt.

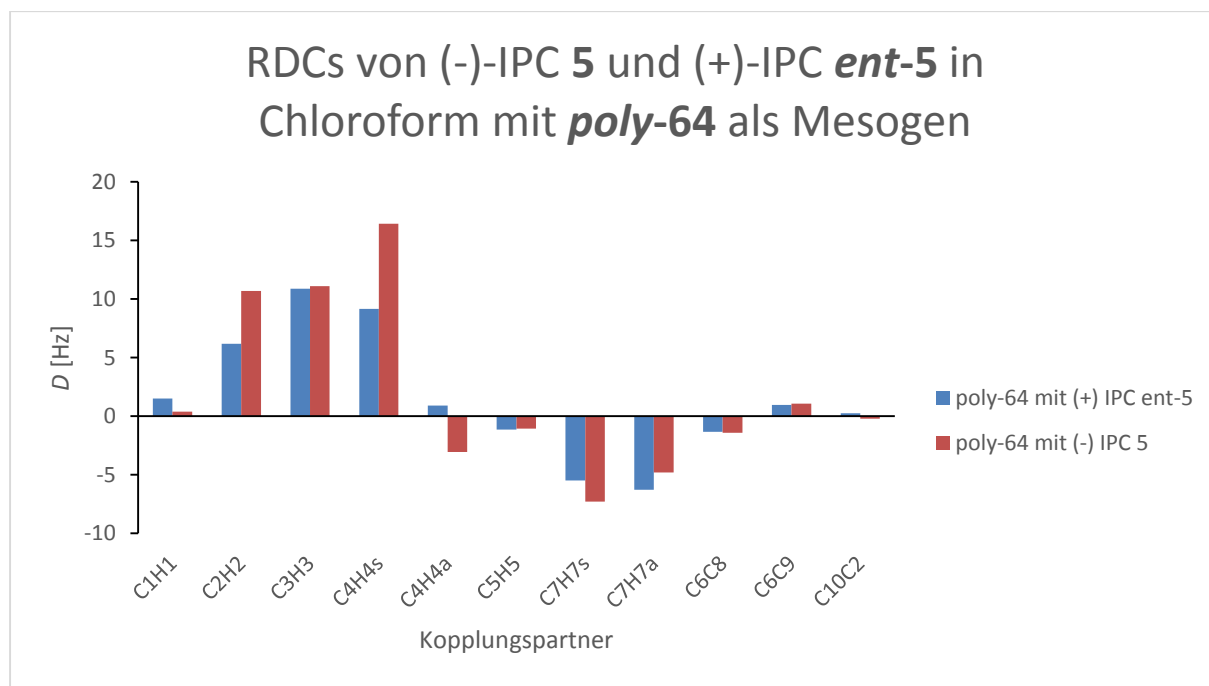


Abbildung 4-43: Gegenüberstellung der RDCs für (-)-IPC 5 und (+)-IPC *ent-5* in flüssigkristallinen Phasen aus *poly-64* als Mesogen, erhalten aus den CLIPC-HSQC-Spektren, die in Abbildung 4-40 abgebildet sind. Die RDCs sind den als Kopplungspartnern betrachteten Protonen aus der jeweiligen $^1\text{C-H}$ -Kopplung zugeordnet.

Auch wenn der Unterschied offensichtlich ist, ist er dennoch nicht so stark ausgebildet, wie für die artverwandten flüssigkristallinen Phasen mit Polyacetylen *poly-65* aus der Arbeitsgruppe von Reggelin.^[7c]

Über diese einfache Gegenüberstellung hinaus erlaubt die Software RDC@hotFCHT den, in Kapitel 4.3.2.1 beschriebenen, mathematischen Vergleich der Tensoren, die aus spezifischen RDCs der jeweiligen Analyten erhalten werden können. Als Maß dient der so genannte **GCB**-Wert (*generalized cosine β*) an, der sich aus dem normalisierten Skalarprodukt der Alignmenttensoren A^n der Proben n und m nach Gleichung 4-1, wie in Kapitel 4.3.2.1 ausgeführt, berechnen lässt.^[121] Der **GCB**-Wert für die Tensoren beider Enantiomere von IPC 5 in Phasen aus CDCl_3 mit *poly-64* beträgt -0.82. Dieser Wert zeigt, dass die Enantiomere von IPC 5 jeweils unterschiedliche Tensoren besitzen, sie sind also unterschiedlich orientiert.

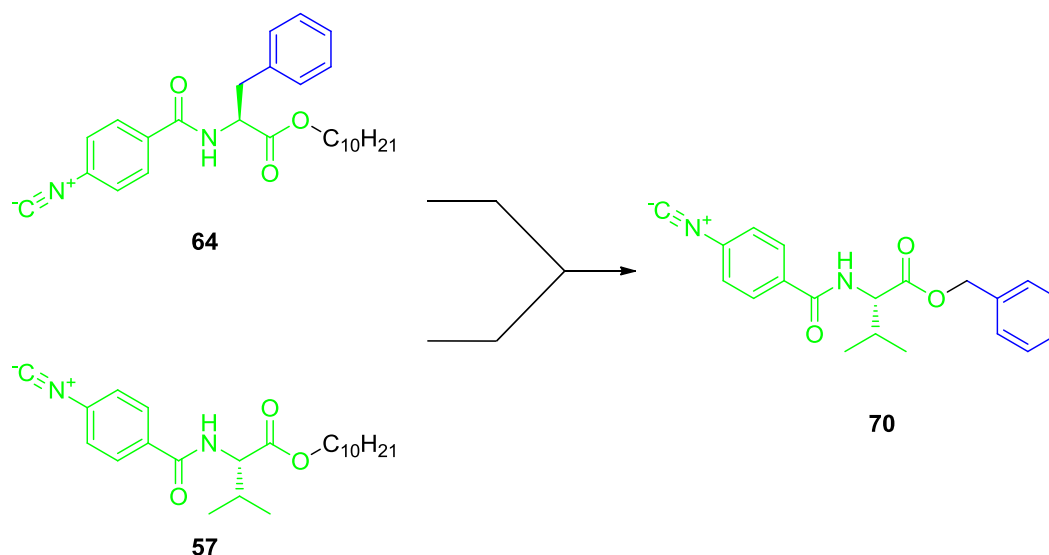
Die begrenzte Verfügbarkeit von **poly-64** erlaubte für die vorliegende Arbeit leider keine weitere Untersuchung an anderen Analyten.

Die herausragendste Neuerung, die mit **poly-57** und **poly-64** als Mesogenen erzielt werden konnte, bleibt die verringerte untere Grenzkonzentration der Mesogene, auch in ternären Flüssigkristallen, und die damit einhergehende Verkleinerung der gemessenen RDCs im Fall beider Enantiomere von IPC 5. Zeitgleich zu den NMR-Untersuchungen an Phasen mit **poly-57** und **poly-64** als Mesogen wurden bereits synthetische Arbeiten am Nachfolgepolymer **poly-70** durchgeführt. Aus dem ersten Entwicklungsschritt, der Wahl geeigneterer Aminosäuren, als Basis für Isocyanidmonomere lässt sich ein verfeinertes Bild eines optimierten Polyisocyanids als Mesogen in lyotrop flüssigkristallinen *Alignmentphasen* ableiten. Die zunächst aufgestellte These, das Wasserstoffbrückennetzwerk unbedingt kontrollieren zu müssen bleibt weiterhin bestehen und verdeutlicht die Forderung, ausreichend große α -Substituenten in der eingesetzten Aminosäure zu präsentieren. Während **64** nur in 26% Gesamtausbeute über vier Schritte erhalten werden konnte, **57**, jedoch in 71% Gesamtausbeute wurde für das folgende Monomer Valin **63** als grundlegende Aminosäure ausgewählt. Die Ergebnisse von Lesot *et al.* mit PBLG als Mesogen, weisen darauf hin, dass der, hier in der Seitenkette des Polymers präsentierte, Arylsubstituent eine für solche Mesogene geeignete Seitenkette ist.^[123] Verstärkt wird dieser Eindruck durch die Ergebnisse an **poly-64** aus der vorliegenden Arbeit.

Das bereits vorgehend in Kapitel 0 vorgestellte Poly-S-N-(4-isocyanobenzoyl)valinbenzylester **poly-70** ist durch die Verbindung eines sterisch anspruchsvollen α -Substituenten mit einem Arylsubstituenten in der Seitenkette ein besonders geeigneter Kandidat als Mesogen der dritten Generation. Die Ergebnisse zur Untersuchung der orientierenden Eigenschaften von lyotrop flüssigkristallinen Phasen mit **poly-70** als Mesogen sind im folgenden Kapitel zusammengestellt.

4.3.2.5 Orientierende Eigenschaften von Alignmentphasen mit *poly-70* als Mesogenen in lyotrop flüssigkristallinen Systemen in der NMR-Spektroskopie

In Schema 4-27, als Kopie von Schema 4-17, ist noch einmal gezeigt, dass sich Monomer **70** aus der Kombination von **64** und **57** ableiten lässt.



Schema 4-27: Herleitung von *S*-N-(4-Isocyanobenzoyl)valinbenzylester **70** aus dem Phenylalanin- bzw. Valin-basierten Isocyaniden **64** und **57**.

Auch die lyotrop flüssigkristallinen Phasen mit *poly-70* als Mesogen wurden nach dem von *poly-30*, *poly-57* und *poly-64* bekannten Vorgehen hergestellt. Besondere Beachtung verdient die starke statische Aufladung des Polymers nach der Gefriertrocknung, die wesentlich ausgeprägter ist, als für die übrigen in dieser Arbeit vorgestellten Polyphenylisocyanide. Anders als im Fall von *poly-57* und *poly-64*, wurde *poly-70* thermisch annealt. Hierbei sollte nicht notwendigerweise allein das Polymerrückgrat, sondern auch die Arylsubstituenten am Ende der Seitenketten eine einheitlichere Anordnung über einen verlängerten Abschnitt erhalten. Das Annealingexperiment wurde dabei nicht fortlaufend, sondern nur zu Beginn und Ende CD-spektroskopisch untersucht. Wie beim thermischen Altern von *poly-30* wurde die Behandlung von *poly-70* nach einer Dauer von 189 Stunden abgebrochen. Wie in Tabelle 4-9 in Kapitel 4.2.6.1 aufgeführt, ändert sich dabei nicht nur der Betrag um das ca. 24-fache, auch das Vorzeichen des Graphen gerade in der Region der Wellenlänge um 360 nm wird dabei umgekehrt. Die in Abbildung 4-44 gezeigten Spektren einer Probe von *poly-70* vor und in Abbildung 4-45 einer Probe nach dem thermischen Annealing verdeutlichen den Erfolg dieser Behandlung im Fall von *poly-70*. Während

vor dem Annealing nahezu kein Cotton-Effekt feststellbar ist, ist die Helix danach stark ausgebildet.

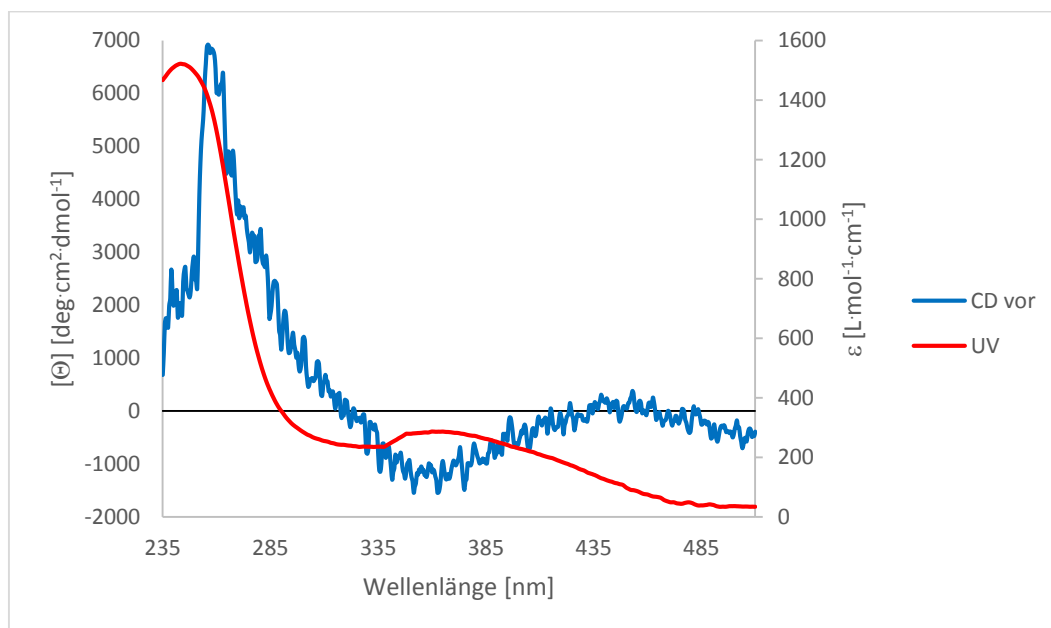


Abbildung 4-44: CD- und UV-/Vis-Spektren einer Probe von *poly-70* mit einem M_n von $95.2\cdot 10^5$ g/mol und einem PDI von 2.17. Abgebildet ist das Spektrum des Polymers vor der thermischen Alterung. Das Spektrum wurde bei 293K in Dichlormethan aufgenommen; es wurden 10 Scans akkumuliert.

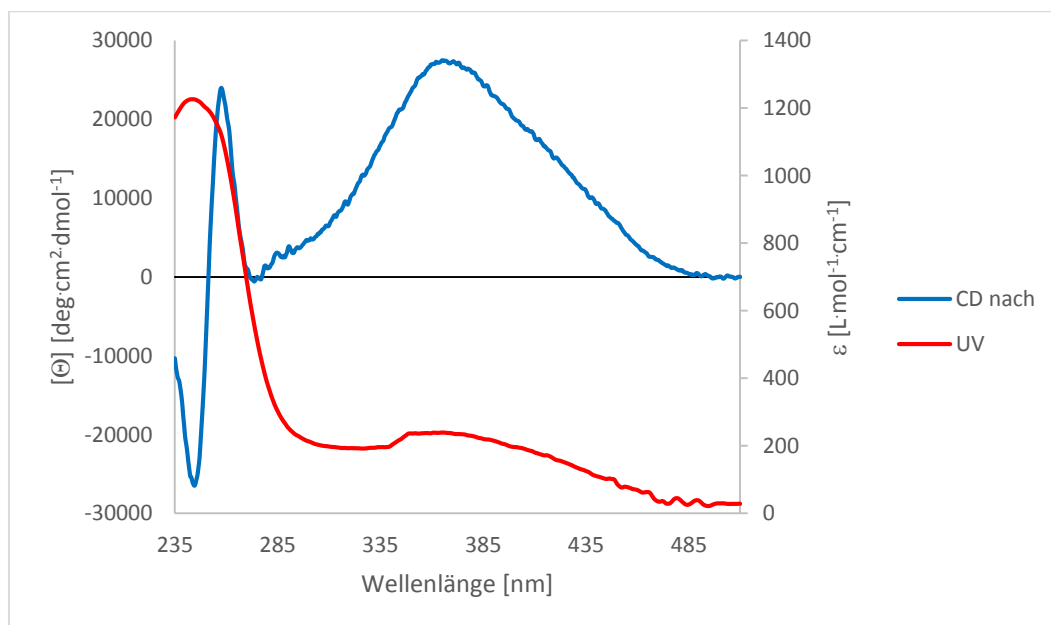


Abbildung 4-45: CD- und UV-/Vis-Spektren einer Probe von *poly-70* mit einem M_n von $95.2\cdot 10^5$ g/mol und einem PDI von 2.17. Abgebildet ist das Spektrum des Polymers nach der thermischen Alterung; das Polymer wurde hierzu 189 Stunden in toluolischer Lösung bei $T > 100^\circ\text{C}$ gehalten dann ausgefällt und getrocknet. Das Spektrum wurde bei 293K in Dichlormethan aufgenommen; es wurden 10 Scans akkumuliert.

Die dramatische Veränderung der chiroptischen Eigenschaften von *poly-70* durch das thermische Annealing drückt sich auch im Alignmentverhalten von flüssigkristallinen Phasen mit *poly-70* als Mesogen aus. Die in Abbildung 4-46 präsentierten ^2H -NMR-Spektren von jeweils einer Phase aus *poly-70* als Mesogen vor bzw. nach dem Annealing verdeutlichen dies in der Abnahme der unteren kritischen Konzentration um über ein Viertel und der damit einhergehenden Verkleinerung der Quadrupolaufspaltung des orientierten Lösungsmittels um ebenfalls mehr als ein Viertel.

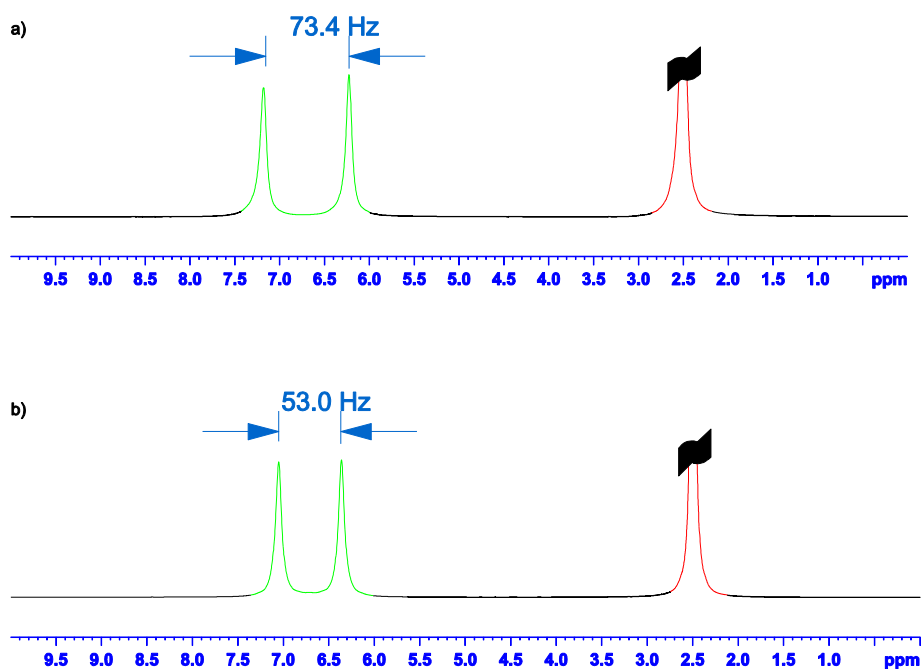


Abbildung 4-46: ^2H -NMR-Spektren von CDCl_3 bei 300 K in flüssigkristalliner Phase mit *poly-70* als Mesogen. In grün ist jeweils das aufgespaltene Signal des orientierten CDCl_3 eingefärbt, in rot das des in der Lockstandardkapillare vorliegenden $\text{DMSO}-d_6$; zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ist das Signal von $\text{DMSO}-d_6$ verkürzt abgebildet. Spektrum a) wurde an einer Probe aus unbehandeltem Polymer gemessen und zeigt eine Quadrupolaufspaltung von 73.4 Hz, bei einer Polymerkonzentration von 15%. Spektrum b) wurde an einer Probe aus annealtem Polymer gemessen und zeigt eine Quadrupolaufspaltung von 53.0 Hz, bei einer Konzentration von 11% Polymer.

Das flüssigkristalline Verhalten wurde durch die Messung der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von CDCl_3 in ^2H -NMR-Spektren weiter untersucht. Die beiden Graphen in Abbildung 4-47 zeigen diesen Zusammenhang zwischen Signalaufspaltung und Messtemperatur für einen Flüssigkristall mit nicht annealtem *poly-70* als Mesogen bei einer Konzentration von 16.5% in CDCl_3 . Anders als zunächst erwartet, nimmt die Aufspaltung mit fallender Temperatur ab und bricht unterhalb von 264K vollständig zusammen. Wegen der Überlappung einzelner Datenpunkte wurde im rechten Teil von Abbildung 4-47 die Quadrupolaufspaltung gegen die fortlaufende Experimentnummer aufgetragen, dies ermöglicht es den Verlauf der

Temperaturabhängigkeit besser zu erkennen. Dabei ist offensichtlich die Richtung der Temperaturveränderung, also ob die Temperatur erhöht oder gesenkt wird, um einen bestimmten Punkt zu erreichen, unerheblich. Die Überlappung im linken Graphen rührt also daher, dass die Phase unter den gewählten Bedingungen am jeweiligen Messpunkt im thermischen Gleichgewicht war.

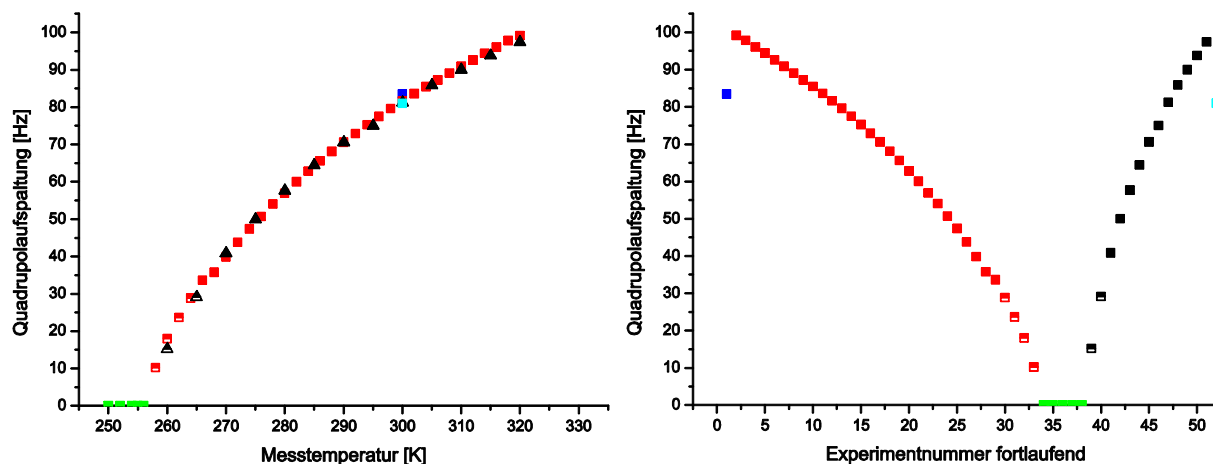


Abbildung 4-47: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des Lösemittelsignals in ^2H -NMR-Spektren in einer Phase von nicht annealtem JMS-424 *poly-70* als Mesogen in CDCl_3 . Die Messungen bei abnehmender Temperatur sind rot eingefärbt, in schwarz diejenigen bei zunehmender Temperatur. Grün sind Messpunkte bei denen keine Aufspaltung beobachtet werden konnte, halb eingefärbte sind solche, bei denen keine Basislinientrennung mehr vorlag. Der blaue Datenpunkt ist bei 300 K vor der Serie gemessen worden, der türkis gefärbte bei 300 K nach der Serie. Im rechten Graphen sind die gleichen Datenpunkte in Abhängigkeit der fortlaufenden Experimentnummer dargestellt.

Die Frage ob die in Abbildung 4-47 erkennbare Streuung von beginnendem Annealing herrührt, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden. Neueste Erkenntnisse aus der Arbeitsgruppe Reggeline deuten darauf hin, dass *poly-57* auch bei RT in Lösung annealt, jedoch findet dieser Prozess im Laufe von Tagen statt, während die experimentellen Daten für Abbildung 4-47 innerhalb von wenigen Stunden erhalten wurden.^[122]

In Abbildung 4-48 ist das Ergebnis des identischen Vorgehens mit einer Phase aus annealtem *poly-70* als Mesogen bei 11.5% Polymer in CDCl_3 gezeigt. Die zunächst auffälligste Veränderung gegenüber den Ergebnissen aus Abbildung 4-47 ist die Umkehr der Steigung des Graphen. Nachdem das Polymer thermisch annealt wurde, vergrößert sich die Quadrupolaufspaltung des Lösemittelsignals in lyotrop flüssigkristallinen Phasen mit *poly-70* als Mesogen, mit abnehmender Temperatur. Diese scheinbar gegensätzlichen Sachverhalte lassen sich nur dadurch erklären, dass die Orientierung der CDCl_3 -Moleküle durch nicht annealtes *poly-70* als Mesogen anders ist, als durch

annealtes *poly-70*. Des Weiteren ist innerhalb der gewählten Temperaturgrenzen immer eine basisliniengetrennte Quadrupolaufspaltung zu beobachten.

Bei gemeinsamer Betrachtung von Abbildung 4-47 und Abbildung 4-48 fällt auf, dass die jeweiligen Verläufe bei tieferen Temperaturen nichtlinear sind. Bei dem thermisch annealten Material ist sogar ein Schnittpunkt zweier Geraden im Verlauf des Graphen zwischen 280 und 270K zu erahnen.

Ein solches Verhalten ist von Polyacetylen *poly-65* als Mesogen bekannt.^[7c] In diesem Fall sind die unterschiedlichen Regime allerdings deutlicher voneinander abgegrenzt als für *poly-70*.

Der blaue Punkt ist mittels einer vertikalen Linie markiert, weil wegen der geringeren Streuung der einzelnen Datenpunkte in Abbildung 4-48 eine stärkere Überlappung auftritt.

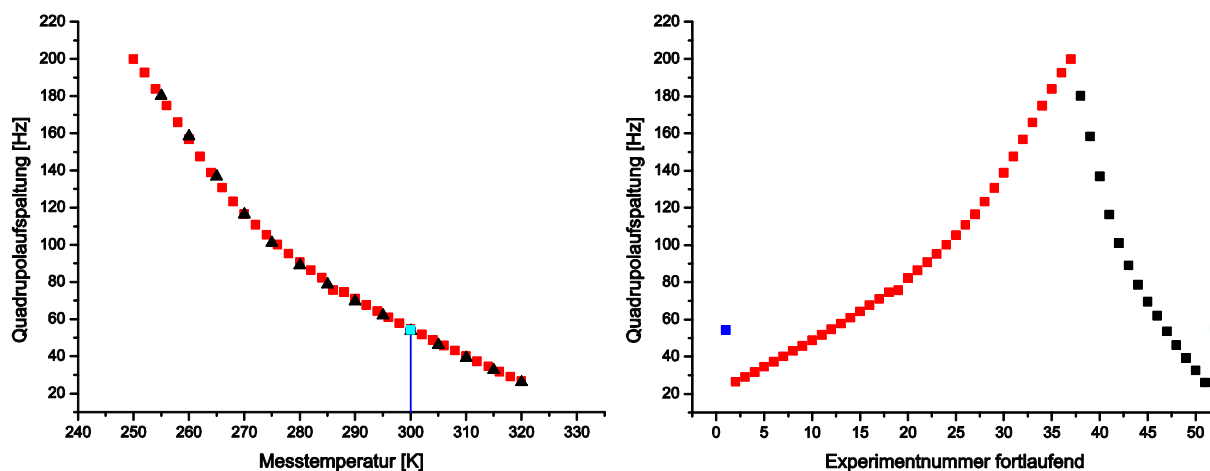


Abbildung 4-48: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des Lösemittelsignals in ^2H -NMR-Spektren in einer Phase von thermisch annealtem JMS-424 *poly-70* als Mesogen in CDCl_3 . Die Messungen bei abnehmender Temperatur sind rot eingefärbt, in schwarz diejenigen bei zunehmender Temperatur. Der blaue Datenpunkt ist vor der Serie gemessen worden, der türkis gefärbte nach der Serie.

Auch für die orientierenden Versuche in lyotrop flüssigkristallinen Phasen mit *poly-70* als Mesogen wurden Portionen des Polymers vor und nach dem thermischen Altern verwendet.

Wie zuvor wurde das Polymer *poly-70* zusammen mit einem der beiden Enantiomere von IPC 5 als Analyten trocken in einem NMR-Röhrchen eingewogen und in frisch destilliertem CDCl_3 aufgelöst. Die Phasen wurden durch wechselseitiges Zentrifugieren auf den Boden des Röhrchens und den Gummistopfen homogenisiert. Anschließend wurden CLIP-HSQC-NMR-Spektren aufgezeichnet. In Abbildung 4-49 sind die CLIP-HSQC-NMR-Spektren des jeweiligen Enantiomers von IPC 5 in Phasen mit nicht

annealtem *poly-70* als Mesogen abgebildet. Die Qualität der Spektren ist auch hier besonders hoch, alle Signale des jeweiligen Analyten sind einwandfrei zu identifizieren und die zugehörige Kopplungskonstante $^1T_{C-H}$ kann wie gewohnt aus den einzelnen horizontalen Spuren des Spektrums ausgemessen werden.

Unter dem jeweiligen Spektrum ist die zugehörige Korrelation zwischen den experimentell bestimmten und den aus der Berechnung theoretisch erwarteten RDCs gezeigt. Die Übereinstimmung ist trotz einiger größerer Fehlerbalken jeweils sehr hoch. Mit Beträgen von unter 10 Hz liegt auch die Größenordnung der RDCs im erstrebenswerten Bereich. Dies ist insofern besonders, als dass die Polymerkonzentration beider Phasen mit ca. 18% relativ hoch eingestellt wurde. Bei der Analyse der Enantiomere von IPC 5 wurden die Polymere *poly-30*, *poly-57* und *poly-64*, die mit Decylesterseitenketten funktionalisiert sind, alle bei Konzentrationen von unter 18% als Mesogene eingesetzt. Bei näherer Betrachtung des linken Spektrums, von (+)-IPC *ent-5*, fällt an jedem Signal ein Anteil in Antiphase auf, dies stört offenbar die Auswertung und Extraktion der RDCs nicht.

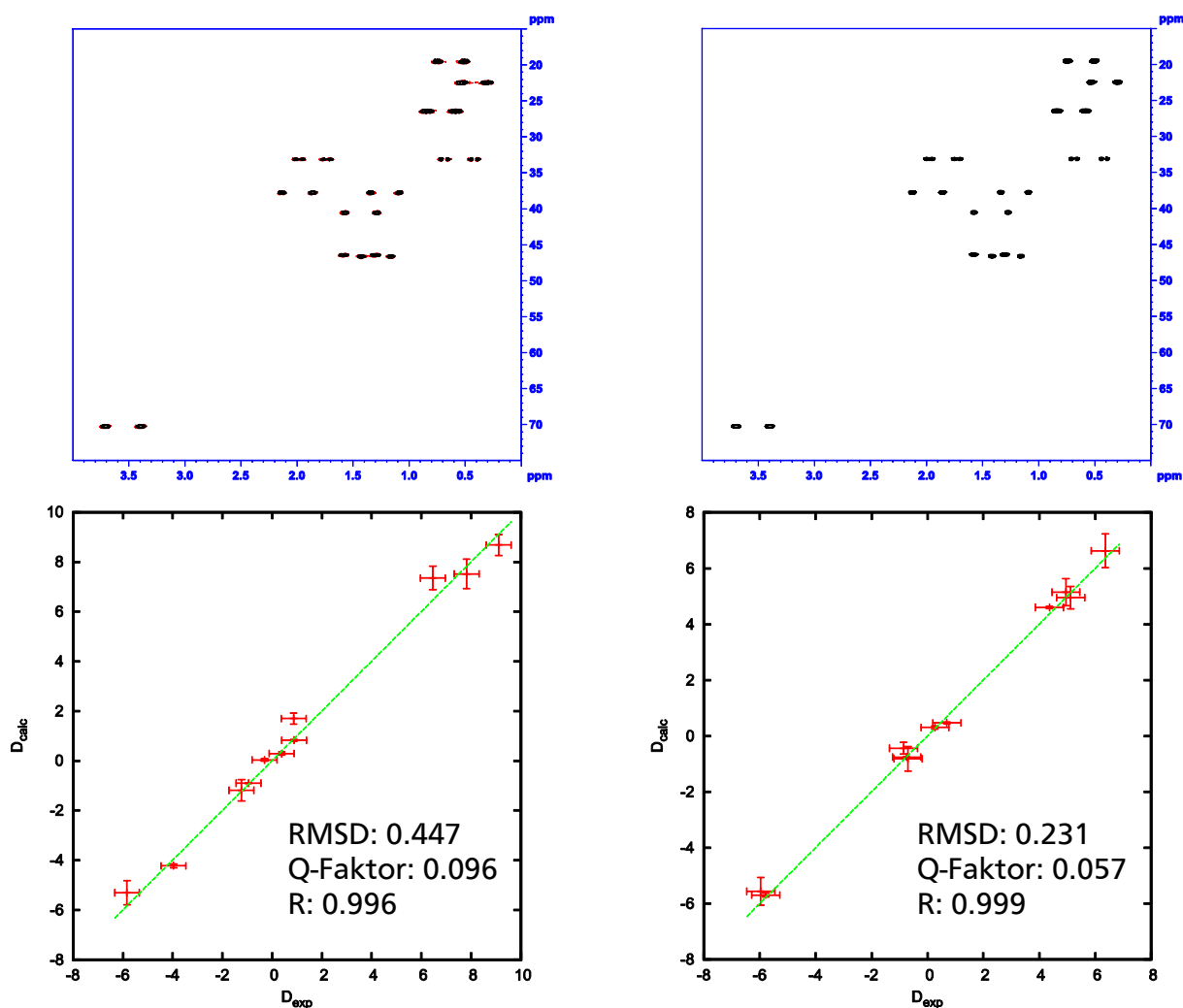


Abbildung 4-49: CLIP-HSQC-NMR-Spektren von (+)-Isopinocampheol *ent-5* (links) bzw. (-)-Isopinocampheol **5** (rechts) in flüssigkristallinen Phasen aus nicht annealtem *poly-70* als Mesogen in CDCl₃. Die Spektren wurden bei 300K, einer Polymerkonzentration von ca. 18% und einem Verhältnis von Mesogen zu Analyt von ca. 3:1 aufgenommen. Unter den Spektren ist jeweils der graphische Vergleich zwischen berechneten und gemessenen RDCs gezeigt.

In Tabelle 4-20 und Tabelle 4-21 sind die gemessenen Gesamtkopplungskonstanten und die berechneten RDCs aus den jeweiligen CLIP-HSQC-NMR-Spektren in Abbildung 4-49 für (-) IPC **5** und (+) IPC *ent-5* den Atompositionen zugeordnet.

Tabelle 4-20: Experimentell bestimmte RDCs von (-) IPC **5** aus dem rechten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-49 mit nicht annealtem *poly-70* als Mesogen.

		$^1J_{\text{CH}}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	$D_{\text{CC}}(\text{Griesinger})^{[10]}$
C1	H1	139.5	127.9	-5.8	
C2	H2	125.8	138.5	6.4	
C3	H3	139.6	149.9	5.1	
C4	H4s	126	135.9	5	
	H4a	126	124.3	-0.8	
C5	H5	143.7	152.4	4.4	
C6					
C7	H7s	135.4	123.5	-6	
	H7a	136	134.6	-0.7	
C8	H8	123	128.4	2.7	-0.7
C9	H9	124.6	119.5	-2.6	0.7
C10	H10	124.4	122.4	-1	0.3

Tabelle 4-21: Experimentell bestimmte RDCs von (+) IPC *ent-5* aus dem linken CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-49 mit nicht annealtem *poly-70* als Mesogen.

		$^1J_{\text{CH}}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	$D_{\text{CC}}(\text{Griesinger})^{[10]}$
C1	H1	139.5	131.6	-4	
C2	H2	125.8	141.4	7.8	
C3	H3	139.6	157.8	9.1	
C4	H4s	126	138.9	6.5	
	H4a	126	127.7	0.9	
C5	H5	143.7	143.1	-0.3	
C6					
C7	H7s	135.4	123.7	-5.8	
	H7a	136	133.5	-1.2	
C8	H8	123	130	3.5	-1
C9	H9	124.6	118.2	-3.2	0.9
C10	H10	124.4	121.5	-1.4	0.4

Ähnlich verhält es sich bei den in Abbildung 4-50 gezeigten CLIP-HSQC-NMR-Spektren der beiden Enantiomere von IPC 5 in Phasen mit annealtem *poly-70* als Mesogen. Auch hier ist die Größenordnung der RDCs mit einem Betrag unter 10 Hz im gewünschten Bereich. Die Korrelation zwischen experimentellen und berechneten RDCs ist hier sogar höher als die, in Abbildung 4-49 gezeigte. Ebenfalls ist der Grad der Orientierung auch bei vergleichsweise hohen Anteilen an Mesogen von 17.2 bzw. 17.5% gering.

Genau umgekehrt verhält sich die Kombination von Mesogen und einem Enantiomer von IPC 5, in Bezug auf das Auftreten von Antiphasesignal. Nachdem *poly-70* thermisch gealtert ist, tritt dieses Phänomen bei (-)-IPC 5 und nicht mehr bei (+)-IPC *ent-5* auf.

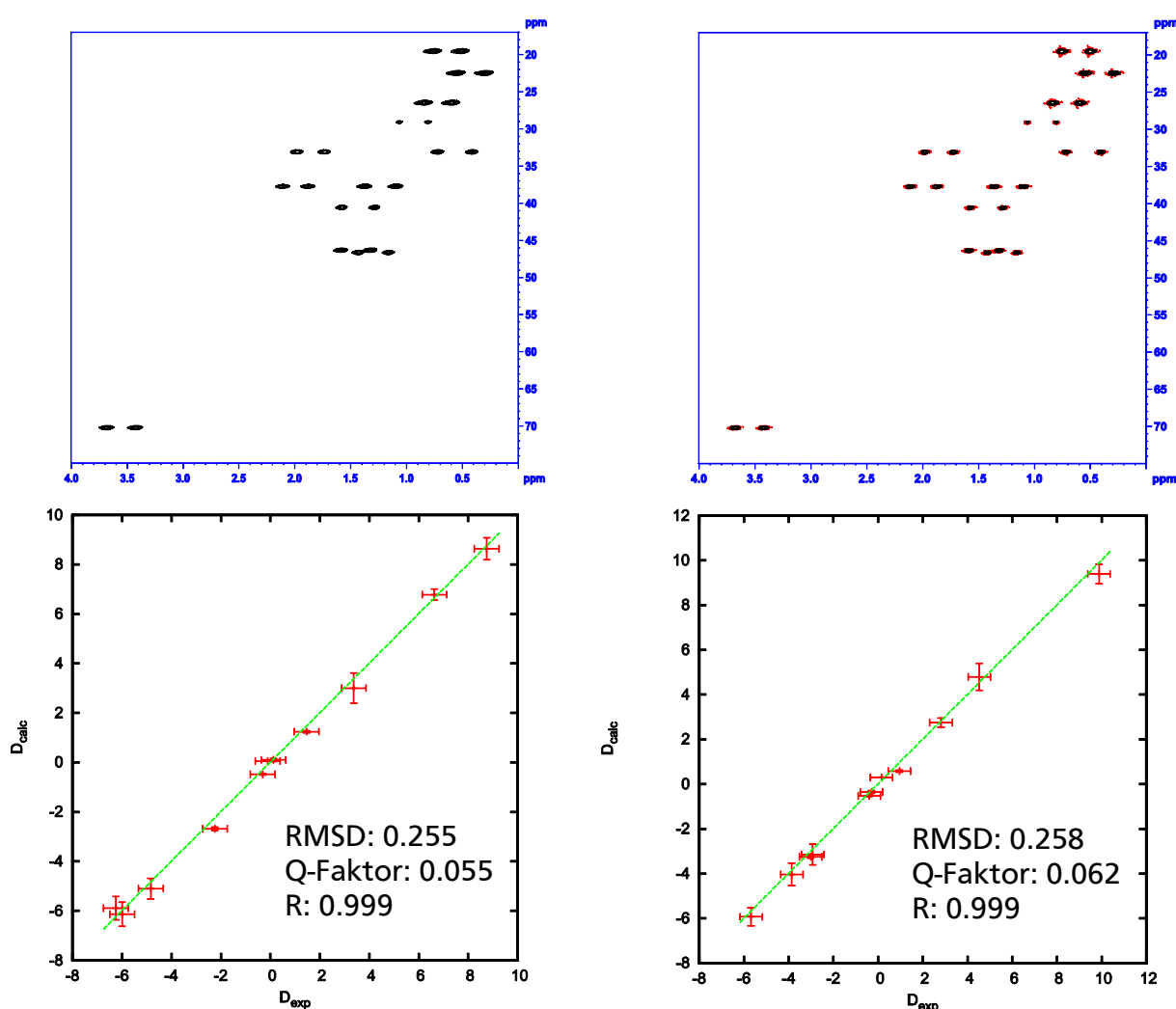


Abbildung 4-50: CLIP-HSQC-NMR-Spektren von (+)-Isopinocampheol *ent-5* (links) bzw. (-)-Isopinocampheol 5 (rechts) in flüssigkristallinen Phasen aus thermisch annealtem *poly-70* als Mesogen in CDCl₃. Die Spektren wurden bei 300K, einer Polymerkonzentration von ca. 17% und einem Verhältnis von Mesogen zu Analyt von ca. 2:1 aufgenommen. Unter den Spektren ist jeweils der graphische Vergleich zwischen berechneten und gemessenen RDCs gezeigt.

In Tabelle 4-22 und Tabelle 4-23 sind die gemessenen Gesamtkopplungskonstanten und die berechneten RDCs aus den jeweiligen CLIP-HSQC-NMR-Spektren in Abbildung 4-50 für (-) IPC **5** und (+) IPC *ent*-**5** den Atompositionen zugeordnet.

Tabelle 4-22: Experimentell bestimmte RDCs von (-) IPC **5** aus dem rechten CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-50 mit thermisch annealtem *poly*-**70** als Mesogen.

		$^1J_{\text{CH}}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	$D_{\text{CC}}(\text{Griesinger})^{[10]}$
C1	H1	139.5	133.5	-3	
C2	H2	125.8	134.9	4.5	
C3	H3	139.6	128.2	-5.7	
C4	H4s	126	120.2	-2.9	
	H4a	126	131.6	2.8	
C5	H5	143.7	145.6	1	
C6					
C7	H7s	135.4	127.7	-3.9	
	H7a	136	155.8	9.9	
C8	H8	123	121.8	-0.6	0.2
C9	H9	124.6	127.4	1.4	-0.4
C10	H10	124.4	126.5	1.1	-0.3

Tabelle 4-23: Experimentell bestimmte RDCs von (+) IPC *ent*-**5** aus dem linken CLIP-HSQC-NMR-Spektrum in Abbildung 4-50 mit thermisch annealtem *poly*-**70** als Mesogen.

		$^1J_{\text{CH}}$	$^1J+2^1D$	D_{CH}	$D_{\text{CC}}(\text{Griesinger})^{[10]}$
C1	H1	139.5	135	-2.2	
C2	H2	125.8	132.6	3.4	
C3	H3	139.6	129.9	-4.8	
C4	H4s	126	113.5	-6.2	
	H4a	126	139.3	6.6	
C5	H5	143.7	146.6	1.5	
C6					
C7	H7s	135.4	123.4	-6	
	H7a	136	153.5	8.8	
C8	H8	123	123.8	0.4	-0.1
C9	H9	124.6	126.8	1.1	-0.3
C10	H10	124.4	123.5	-0.5	0.1

In Verbindung zu der in Abbildung 4-47 und Abbildung 4-48 dargestellten Änderung der Abhängigkeit der quadrupolaren Kopplungskonstante von der Temperatur, ist dies ein weiterer Hinweis auf eine Änderung der Orientierung, die durch das Mesogen im Flüssigkristall hervorgerufen wird. Mit den, in Tabelle 4-24 gegenüber gestellten, **GCB**-Werten, die die Orientierung der Tensoren der Enantiomere von IPC **5**, in Phasen aus nicht annealtem und annealtem *poly*-**70** in CDCl_3 , zueinander beschreiben, lässt sich diese unterschiedliche Orientierung quantifizieren. Die Grundlagen für Tensorvergleiche durch die von RDC@hotFCHT berechneten Winkel β sind in Kapitel 4.3.2.1 beschrieben.

Tabelle 4-24: Gegenüberstellung der GCB-Werte für die Tensoren beider Enantiomere von IPC 5 in Phasen aus CDCl₃ mit nicht annealtem *poly-70* und annealtem *poly-70* als Mesogen.

	(-) IPC 5 <i>poly-70</i>	(+) IPC <i>ent-5</i> <i>poly-70</i>	(-) IPC 5 <i>poly-70</i> annealt
(+) IPC <i>ent-5</i> <i>poly-70</i>	-0.53		
(-) IPC 5 <i>poly-70</i> annealt	0.35		
(+) IPC <i>ent-5</i> <i>poly-70</i> annealt		-0.35	0.65

Wie von enantiomerenreinen flüssigkristallinen *Alignmentmedien* bekannt und erwartet, unterscheiden sich die Alignmenttensoren des jeweiligen Enantiomers von IPC 5 in Phasen mit *poly-70* als Mesogen. Weiter überträgt sich das Phänomen der Änderung der Wirkung der Temperatur auf die Quadrupolaufspaltung auch auf die Orientierung von 5 und *ent-5*. So zeigt der Vergleich der Tensoren eines Enantiomers in Phasen mit nicht annealtem und annealtem *poly-70*, dass sich die Orientierung des Analyten ändert. Der gleiche Betrag dieser beiden Werte, von 0.35, ist jedoch Zufall. Als weiterer Standardanalyt zur Beurteilung der Eignung von Phasen mit *poly-70* als Mesogen wurde Strychnin 2 eingesetzt.

Obwohl 2 erfolgreich in den Flüssigkristallen von sowohl nicht annealtem als auch annealtem *poly-70* aufgelöst werden konnte und diese Proben homogen und über den Zeitraum der Messung stabil waren, konnte kein geeignetes Spektrum von orientiertem Strychnin 2 aufgezeichnet werden. In Abbildung 4-51 bzw. Abbildung 4-52 sind jeweils rechts die CLIP-HSQC-NMR-Spektren von Strychnin 2, in den Phasen mit nicht annealtem bzw. annealtem *poly-70* als Mesogen abgebildet. Auf der linken Seite dieser Abbildungen sind die ²H-NMR-Spektren vor und nach der Messung dieser CLIP-HSQC-Spektren gezeigt. Da die ²H-NMR-Spektren praktisch deckungsgleich sind, können die Proben über die Dauer der Messung des CLIP-HSQC-Experiments als stabil betrachtet werden.

Obwohl die Spektren von Strychnin 2 auf den ersten Blick eine hohe Qualität aufweisen, so eignen sich in beiden Fällen die horizontalen Spuren nicht, die Kopplungskonstante ¹T_{C-H} auszulesen.

Schon die eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale bereitet Schwierigkeiten. In rot sind jeweils drei ausgewählte Spuren eingezeichnet, die die unterschiedliche Qualität der Signale verdeutlichen sollen.

Nur die mit grünen Kästen markierten Signale sind für die Auswertung geeignet, jedoch in ihrer Anzahl bei beiden Proben zu gering für die Berechnung eines Tensors. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben sind mindestens fünf RDCs nötig um den Tensor überhaupt berechnen zu können und mehr als fünf notwendig um einen Vergleich zu den erwarteten RDCs eines Strukturvorschlags ziehen zu können.

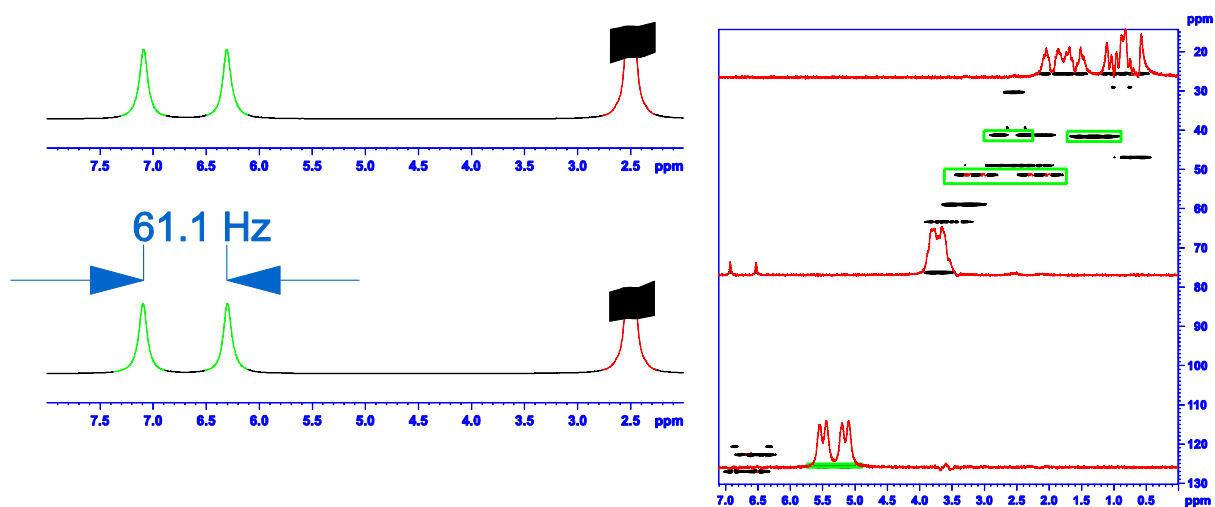


Abbildung 4-51: Auf der linken Seite sind zwei ^1H -NMR-Spektren von CDCl_3 abgebildet, in einer Phase mit nicht annealem *poly-70* als Mesogen, bei 15.9% Polymer, einer Quadrupolaufspaltung von 61.1 Hz und einem Verhältnis von ca. 2:1 Polymer zu Strychnin 2, vor und nach der Messung des CLIP-HSQC-NMR-Spektrums von Strychnin 2, das auf der rechten Seite gezeigt ist. Im CLIP-HSQC-NMR-Spektrum sind in grünen Kästen die auswertbaren Signale markiert und drei ausgewählte Spuren als Projektion in rot abgebildet.

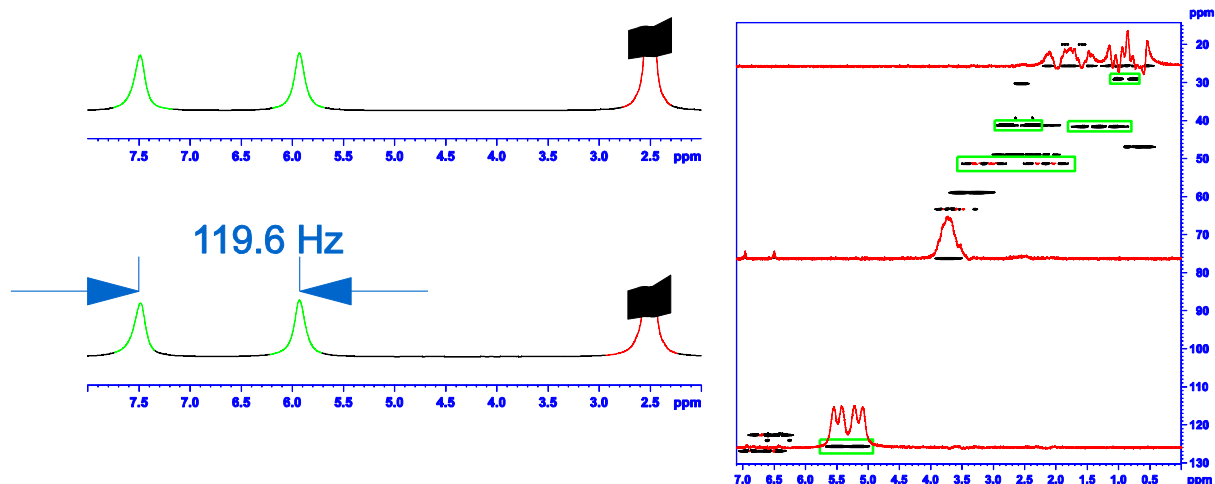


Abbildung 4-52: Auf der linken Seite sind zwei ^2H -NMR-Spektren von CDCl_3 abgebildet, in einer Phase mit annealem **poly-70** als Mesogen, bei 17.1% Polymer, einer Quadrupolaufspaltung von 119.6 Hz und einem Verhältnis von ca. 2:1 Polymer zu Strychnin 2, vor und nach der Messung des CLIP-HSQC-NMR-Spektrums von Strychnin 2, das auf der rechten Seite gezeigt ist. Im CLIP-HSQC-NMR-Spektrum sind in grünen Kästen die auswertbaren Signale markiert und drei ausgewählte Spuren als Projektion in rot abgebildet.

Insgesamt konnte in jedem Schritt der Entwicklung synthetischer Mesogene für lyotrop flüssigkristalline Phasen im Rahmen dieser Arbeit eine Verbesserung zuvor bekannter Eigenschaften erzielt werden.

Ausgehend von den Polyisocyanaten **poly-28** und **poly-29** über das von Yashima *et al.* synthetisierte und von Berger *et al.* als Mesogen eingesetzte Polyisocyanid **poly-30** hin zu den Polyisocyaniden **poly-57** und **poly-64** wurde zunächst das Problem zu hoher kritischer Grenzkonzentrationen an Mesogen gelöst.^[49a, 90] Zunächst wurde das Polymerrestsignal durch kleinere c_{krit} der Mesogene und eine schnellere Relaxation der Polymerspins wegen größeren Molekulargewichten in den NMR-Spektren der einzelnen betrachteten Analyten soweit reduziert, dass eine Überlagerung der Signale von Analyt und Mesogen nicht mehr auftrat. Zusätzlich wurde die Stärke der Orientierung des Analyten besonders durch die Polyisocyanide **poly-57** und **poly-64** deutlich reduziert. Eine weitere Verkleinerung dieser RDCs fand mit **poly-70**, das als Polyisocyanid strukturell von **poly-57** und **poly-64** abgeleitet ist, als Mesogen statt.

Trotz dieser Erfolge haben alle flüssigkristallinen *Alignmentmedien* immer zwei Eigenschaften inne, die ihren Nutzen teilweise einschränken können. In Kapitel 2.1.4.1 ist ausgeführt, dass ein lyotroper Flüssigkristall immer eine untere kritische Konzentration besitzt, was immer eine Mindestorientierung für die Analytmoleküle bedeutet. Darüber hinaus spielt gerade bei längeren NMR-Experimenten, oder Reihen

von diesen, die Dynamik der flüssigkristallinen Phase eine Rolle. Eine solche Dynamik trat beispielsweise bei den in Kapitel 4.3.2.2 beschriebenen Versuchen TFA 12 als Additiv zu verwenden auf. Durch Veränderungen innerhalb der Phase über die Dauer der NMR-Experimente konnten aus den erhaltenen Spektren keine residualen dipolaren Kopplungen bestimmt werden.

Die Problematiken der minimalen Orientierung und der Dynamik des *Alignmentmediums* tritt bei anisotrop gequollenen, quervernetzten Polymergelen, deren Eigenschaften in Kapitel 2.1.4.2 vorgestellt sind, nicht auf. In der vorliegenden Arbeit wurden, über die Synthese von polymeren Mesogenen hinaus, deswegen Versuche unternommen quervernetzbare Copolymere auf Basis von Polyisocyaniden herzustellen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im folgenden Kapitel zusammengestellt.

4.3.3 Copolymerisation von von *R*-N-p-Isocyanobenzoylalanindecylester **ent-30** mit *R*-N-(p-Isocyanobenzoyl-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)undecylester **75**

Einleitend in dieses Kapitel soll festgehalten werden, dass im Rahmen dieser Arbeit nur die Copolymerisation der beiden Monomere **ent-30** und **75** studiert wurden. Die Herstellung von quervernetzten Gelen und der Einsatz dieser SAG-Medien soll in späteren, weiterführenden Studien durchgeführt werden. Die Monomere **ent-30** und **75** wurden, nach dem etablierten Protokoll, in THF mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [0.1 M in Ethanol] copolymerisiert.^[90]

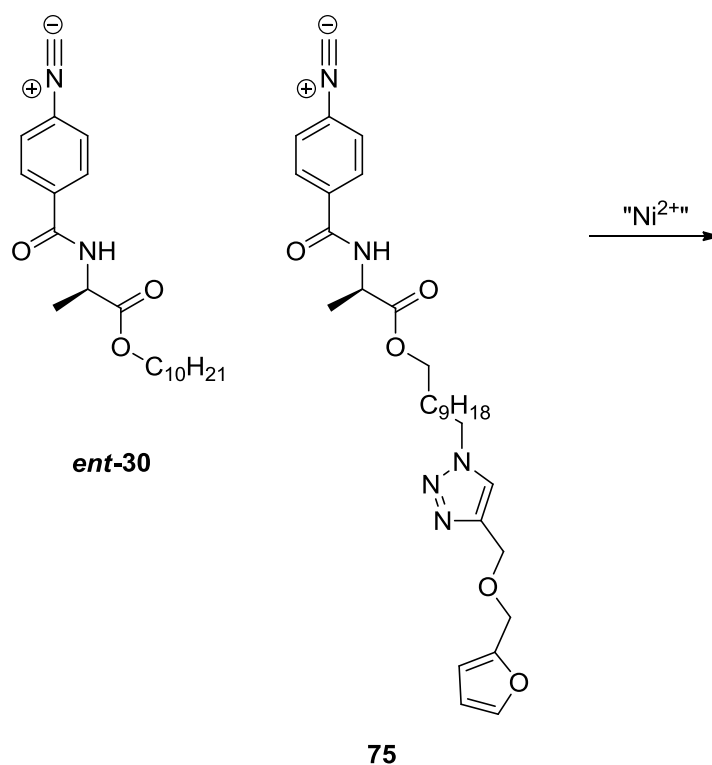


Abbildung 4-53: Phenylisocyanid **ent-30** und dem cofunktionalisierten Phenylisocyanid **75**, die Monomere wurden zu reversibel quervernetzbaaren Copolymeren umgesetzt.

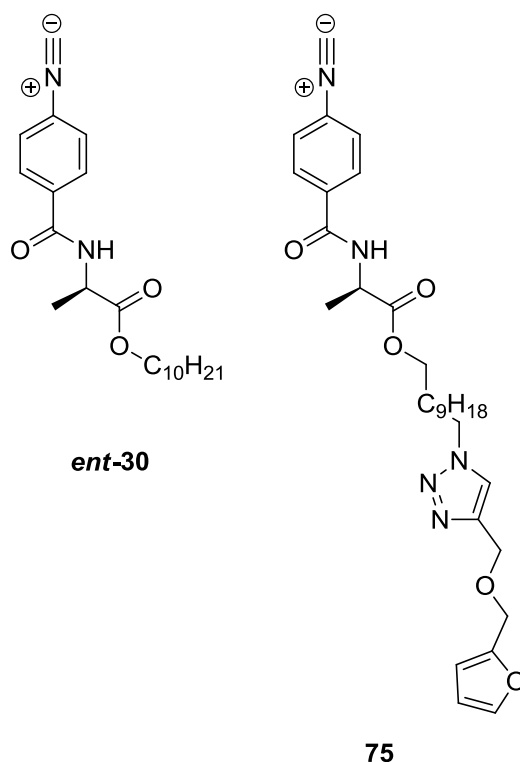
Zur Herstellung von Copolymeren mit **ent-30** wurde zuerst jeweils eine Stammlösung von **ent-30** und **75** unter inerten Bedingungen in absolutiertem THF bei einer Konzentration von 0.1 mmol/mL hergestellt.

Von diesen Stammlösungen wurden dann Portionen in die frisch ausgeheizten Reaktoren überführt, so dass die Monomere in den gewünschten Verhältnissen vorlagen.

Homopolymere wurden erhalten, indem die jeweils verbleibende Menge der Stammlösungen in ihren Vorratskolben direkt initiiert wurde. Von **75** verblieben 2.8 g und von **ent-30** 4.3 g, jeweils in 0.1 M Lösung. Die vollständig klaren und nahezu

farblosen Lösungen wurden durch die Zugabe von $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [0.1 M in Ethanol] bei RT initiiert. Das Verhältnis von Monomer zu Initiator betrug jeweils 100:1. Nach Ende der Reaktionszeit von jeweils 39 h wurde die Polymerisation durch Zugabe des dreifachen Volumens an Methanol abgebrochen. Das ausgefallene Polymer wurde durch Zentrifugieren und Dekantieren der überstehenden Lösung abgetrennt und der zurückbleibende Feststoff an der Luft bei RT getrocknet. Soweit möglich wurde das jeweilige Produkt in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet.

Tabelle 4-25: Zusammenstellung der Ergebnisse der Polymerisationen von Phenylisocyaniden **ent-30** und **75**.



Exp.#	Verhältnis 75 zu ent-30	Mn 10 ⁶ g/mol*	PDI	Ausbeute
JMS-KB-15	100:0	- ^a	-	33.1 ^b
JMS-KB-16	0:100	0.4	2.18	89.12
JMS-KB-17	5:100	0.7	2.15	91.25
JMS-KB-18	17:100	2.1	3.66	87.67
JMS-KB-19	30:100	0.6	1.49	75.62

- a) nach der Gefriertrocknung war das erhaltene Material in den GPC-kompatiblen Lösemitteln nicht mehr löslich, auf die Chromatographie wurde deswegen verzichtet; b) lediglich die vor der Gefriertrocknung noch löslichen Anteile aus der Polymerisation wurden berücksichtigt, da bereits unlösliches Material für die weitere Anwendung nutzlos ist. *Das

angegebene Molekulargewicht entspricht dem Polystyrolstandard mit einem, dem vermessenen Polymer entsprechenden hydrodynamischen Volumen.

Vergleicht man die Ergebnisse der in Tabelle 4-25 aufgelisteten Polymerisationsversuche so können einige Erkenntnisse für die Copolymerisation von *ent-30* und 75 und darüber hinaus für den späteren Einsatz dieser Copolymere gewonnen werden.

Aus den beiden oberen Zeilen von Tabelle 4-25, in denen die Ergebnisse der Homopolymerisationen der jeweiligen Monomere aufgelistet sind, kann direkt abgelesen werden, dass die Löslichkeit des Produkts auch aus einer Copolymerisation durch den Anteil an *ent-30* bestimmt wird.

Außerdem kann, da alle Versuche die gleiche Reaktionszeit hatten, aus den Monomerumsätzen der drei Versuche zur Copolymerisation ohne weiteres geschlossen werden, dass die Polymerisation von *ent-30* deutlich schneller verläuft, als die von 75. Je kleiner der Anteil an *ent-30* ist, umso geringer ist die Ausbeute an Polymer nach 39 h. Die analytischen Daten aus den GPC-Untersuchungen sind, wie zuvor, nur bedingt aussagekräftig. Auch im Fall von *poly-ent-30-co-75* muss davon ausgegangen werden, dass nach der Polymerisation das Produkt in Aggregaten vorliegen kann, die ein zu hohes Molekulargewicht vortäuschen. Da die Funktion von SAG-Medien nicht von einer kritischen unteren Konzentration abhängt, ist das Molekulargewicht untergeordnet wichtig für die im Folgenden beschriebene Anwendung der verschiedenen *poly-ent-30-co-75*.^[19d] Viel bedeutender ist, dass die erhaltenen Gele in einer möglichst enantiomerenreinen Form vorliegen. Neben den enantiomerenreinen zentrochiralen Bausteinen in den Seitenketten der Wiederholungseinheiten, sollte also auch das helikale Rückgrat des *poly-ent-30-co-75* enantiomerenrein vorliegen. Dies lässt sich, wie schon für die linearen Mesogene in Kapitel 0 beschrieben, durch CD-Spektroskopie gut überprüfen. In Abbildung 4-54 ist das CD-Spektrum von JMS-KB-17 exemplarisch abgebildet. Bei der Probenezubereitung war festzustellen, dass sich unlösliche Bestandteile in der Probe befanden. Da hierdurch die Polymerkonzentration in Lösung nicht exakt angegeben werden kann, wurde das CD-Spektrum in Form des anisotropen Faktors g_{abs} dargestellt. Durch dieses Vorgehen wird die Konzentrationsabhängigkeit von $[\theta]$ umgangen. Die Grundlagen hierfür sind in Kapitel 4.2.6.1 dargelegt.^[116] Eine Abtrennung der löslichen Bestandteile zur erneuten Aufarbeitung als Probe erschien nicht sinnvoll. Da während der

Polymerisation der Copolymere kein Feststoff ausgefallen war, muss das Copolymer ursprünglich löslich gewesen sein. Frühestens bei der Trocknung kann sich also der unlösliche Anteil gebildet haben. Eine erneute Probenpräparation aus den löslichen Bestandteilen hätte also wiederum zu unlöslichen Anteilen geführt. Stattdessen wurde auf das oben geschilderte Verfahren zurückgegriffen. Aus dem Graphen in Abbildung 4-54 ist klar ersichtlich, dass das lineare Polymer in einer helikalen Form vorliegt. Unter Berücksichtigung des literaturbekannten *merry-go-round*-Mechanismus der Polymerisation von Isocyaniden kann also angenommen werden, dass die Copolymere ***poly-ent-30-co-75*** in enantiomerenreiner Form erhalten wurden.

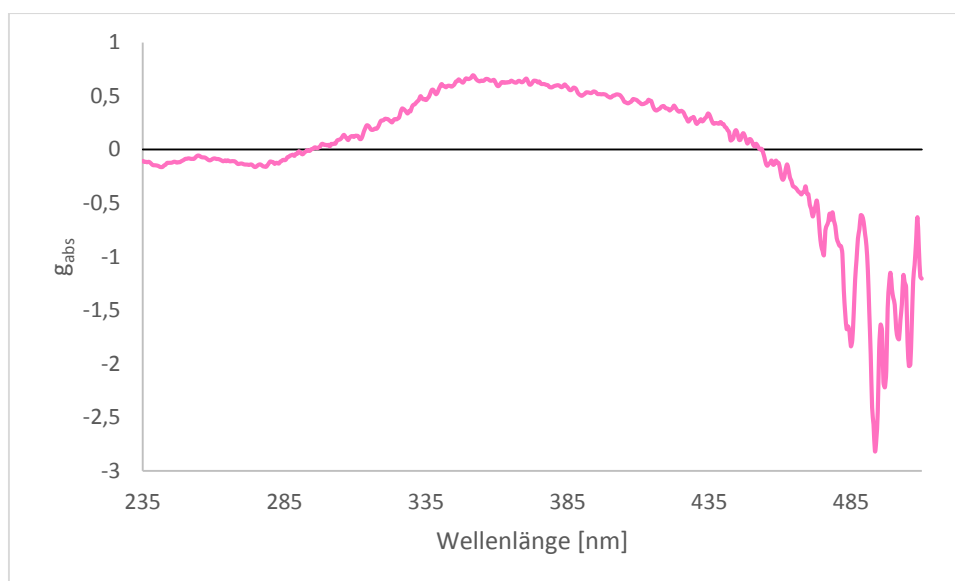


Abbildung 4-54: CD-Spektrum von JMS-KB-17 ***poly-ent-30-co-75*** in Dichlormethan. Da das Polymer beim Lösungsversuch unlösliche Anteile aufwies wurde anstelle der molaren Elliptizität $[\theta]$ der anisotrope Faktor g_{abs} zur Darstellung gewählt. Diese Methode erlaubt es innerhalb der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetz das CD-Spektrum konzentrationsunabhängig zu berechnen.

Mit dem aus dem CD-Spektrum in Abbildung 4-54 gezogenen Ergebnis, dass das Polymer JMS-KB-17 in einem Helixsinn vorliegt, werden die drei ***poly-ent-30-co-75*** prinzipiell als Basis für chirale SAG-Medien geeignet angesehen. Wie eingangs erklärt, wurden mit diesem Ergebnis die Studien zu chiralen, reversibel quervernetzbaaren SAG-Medien im Rahmen dieser Arbeit beendet.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung neuer *Alignmentmedien* zur schwachen Orientierung, bei gleichzeitiger Enantiomerendifferenzierung, wasserunlöslicher Analyten auf Basis synthetischer helikal chiraler Polymere. Vor allem die kritische untere Grenzkonzentration, c_{krit} , von Mesogenen in lyotrop flüssigkristallinen Phasen (LLC-Phasen) sollte durch die Auswahl von Polymeren mit besonders hohen Persistenzlängen in Lösung möglichst gering sein. Von geeigneten Kandidaten sollten durch Copolymerisation mit quervernetzbaaren Monomeren helikal chirale Polymere erhalten werden, die polymeranalog zu Organogelen umgesetzt werden sollten. Diese Gele sollten als anisotrop gequollene SAG-Medien ebenfalls zur enantiomerendifferenzierenden Orientierung von nicht wasserlöslichen Analyten nutzbar sein.

Von diesen Zielen wurden dabei folgende erreicht:

- In Kapitel 4.1 sind die erfolgreiche Synthese und in Kapitel 4.3.1 der Einsatz zweier literaturbekannter Polyalkylisocyanate, ***poly-28*** und ***poly-29***, als Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen *Alignmentphasen* beschrieben. Nur ***poly-29*** konnte als geeignetes Mesogen in LLC-Phasen bei einer Konzentration von 21.8% mit CDCl₃ (-)-Isopinocampheol (IPC) **5**, als Standardanalyt, orientieren. Das Spektrum des Analyten zeigte sehr breite Linien und wurde außerdem von Polymerrestsignal überlagert und war deswegen nicht uneingeschränkt auswertbar.

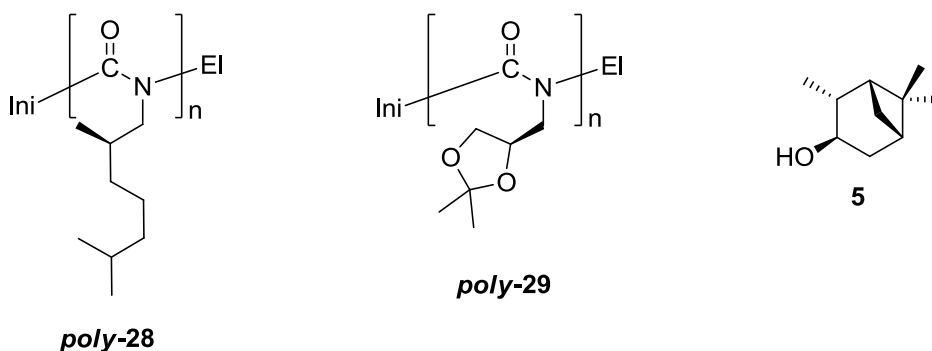
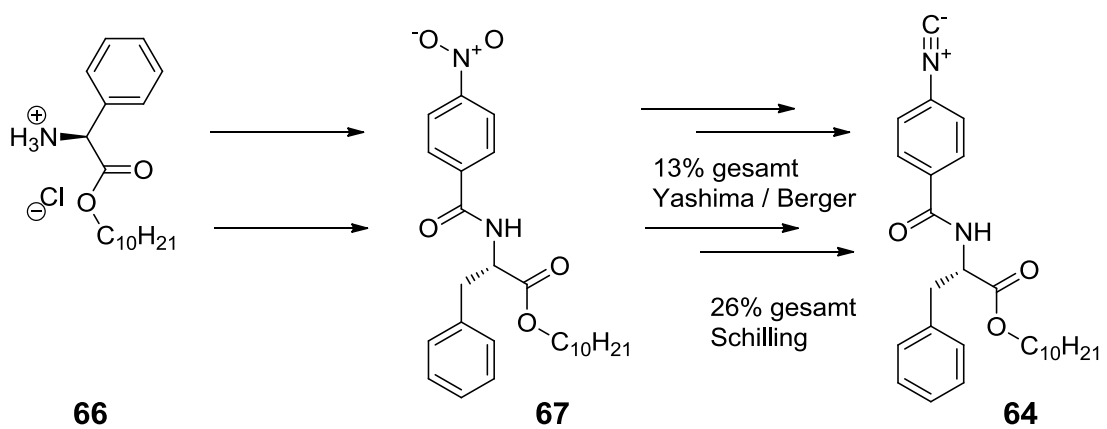
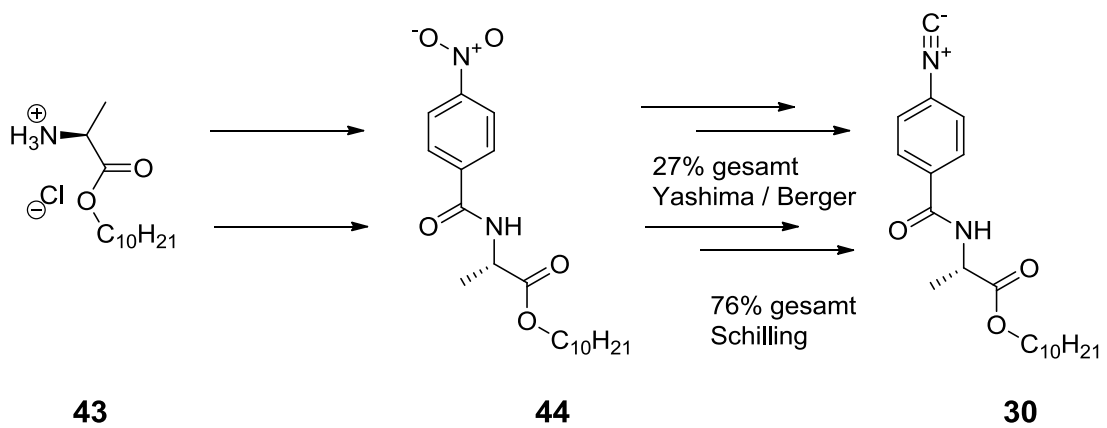


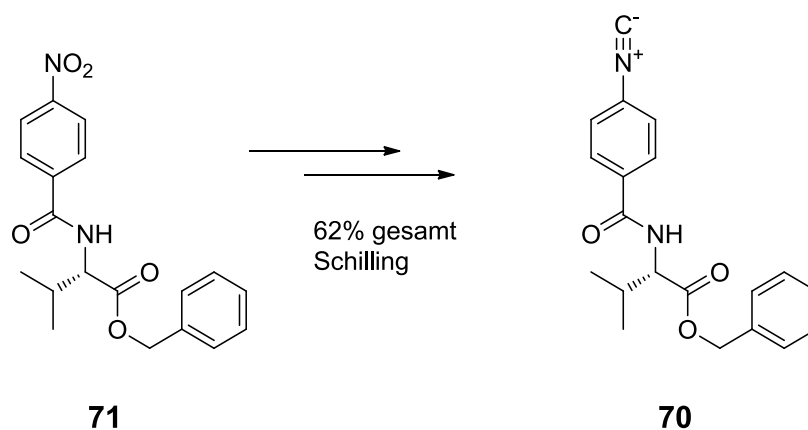
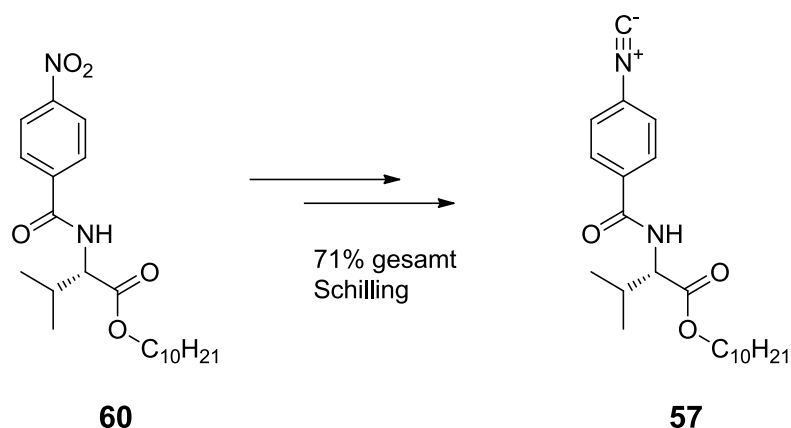
Abbildung 5-1: **poly-28** und **poly-29**, die zwei in dieser Arbeit eingesetzten Mesogene aus der Klasse der Polyisocyanate sowie (-)-Isopinocampheol **5**, ein weitverbreiteter Standardanalyt zum Vergleich verschiedener *Alignmentmedien*.

Die Größenordnungen der gemessenen RDCs waren im Bereich der für schwach orientierende Alignmentmedien erwarteten.

- Auf Basis der Hypothese, dass die Persistenzlänge des Polymers in Lösung ausschlaggebend für den Wert von c_{krit} ist wurden zwei verschiedene literaturbekannte Polyarylisocyanide **poly-30** und **poly-64** mit besonders hoher Persistenzlänge ausgewählt. In Kapitel 4.2.1 ist die erfolgreiche Optimierung von Monomersynthese und Polymerisation zusammen gefasst. Die Ausbeuten der Monomere wurden mindestens verdoppelt.



Ferner wurden zwei weitere literaturunbekannte Arylisocyanide **57** und **70** entworfen, in hohen Ausbeuten synthetisiert und polymerisiert.



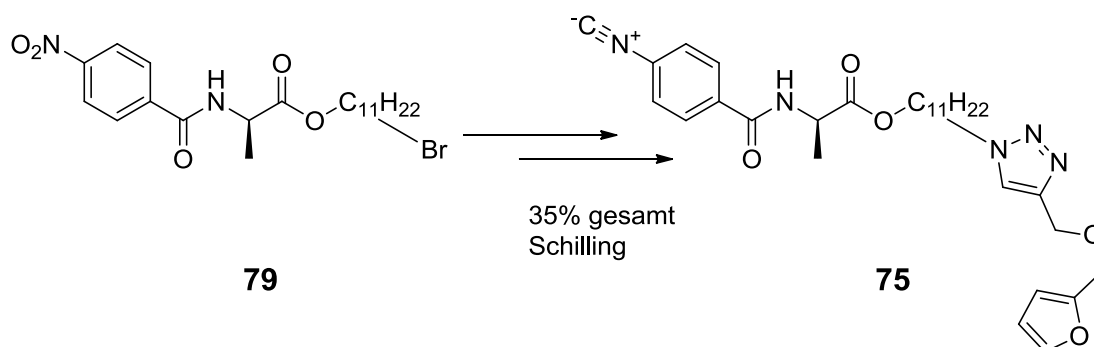
- In Kapitel 0 ist beschrieben, dass C_{krit} von 14.3% für *poly-30*, 13.6% für *poly-64* und *poly-57* gleichermaßen bis hin zu 11% thermisch gealtertem *poly-70* gesenkt wurde. Mit der Einführung von Polyarylisocyaniden wurden NMR-Spektren des Analyten ohne Polymerrestsignal erhalten.
- Alle eingesetzten Polyarylisocyanide lieferten enantiomerendifferenzierende LLC-Phasen für (+/-) Isopinocampheol **5**. Dabei lässt sich das Ausmaß der Enantiomerendifferenzierung durch Verwendung des *generalized cosine β* (GCB) beurteilen.^[121]

Tabelle 5-1: **GCB-Werte** für die Tensoren von (+/-) IPC **5** in den lyotrop flüssigkristallinen Phasen der jeweiligen Polyphenylisocyaniden mit den aufgeführten Lösemitteln.

Polymer	<i>poly-30</i>	<i>poly-30</i>	<i>poly-64</i>	<i>poly-70</i> annealt
Lösemittel	CDCl ₃	Toluol- <i>d</i> ₈	CDCl ₃	CDCl ₃
GCB	-0.92	-0.75	-0.86	0.65

Diese Werte gelten zwischen den Tensoren von (-)-IPC **5** und (+)-IPC *ent-5* in den jeweiligen Phasen.

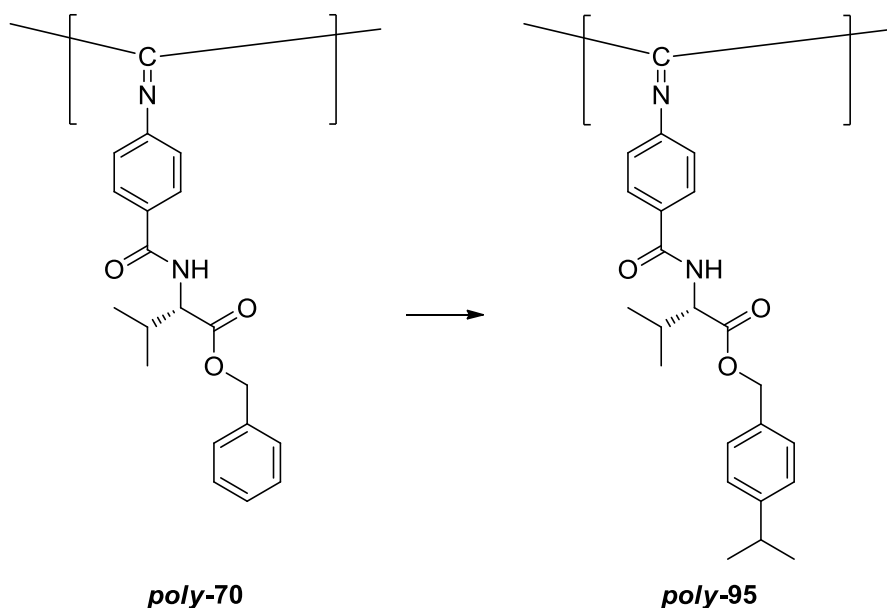
- Als weiterer Standardanalyt wurde Strychnin **2** erfolgreich in Phasen aus *poly-30* und *poly-70* gelöst. In CLIP-HSQC-NMR-Spektren zeigten sich Phasen aus annealtem *poly-70* als ungeeignet, RDCs für Strychnin **2** zu erhalten. *Poly-30* lieferte eine ausreichende Anzahl an sinnvoll skalierten RDCs für die Berechnung des Tensors.
- In Kapitel 0 ist die erfolgreiche Synthese des dien-funktionalisierten Monomers **75** beschrieben. Dieses Monomer sollte in Arylisocyanidcopolymeren zu polymeranalogen Quervernetzungsreaktionen eingesetzt werden.



- Die erfolgreiche Copolymerisation des Monomers **75** mit *ent-30* zum Polymer *poly-ent-30-co-75* in verschiedenen Zusammensetzungen ist in Kapitel 0 beschrieben.
- Das Polymer *poly-ent-30-co-75* wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter zum Organogel umgesetzt.

5.2 Ausblick

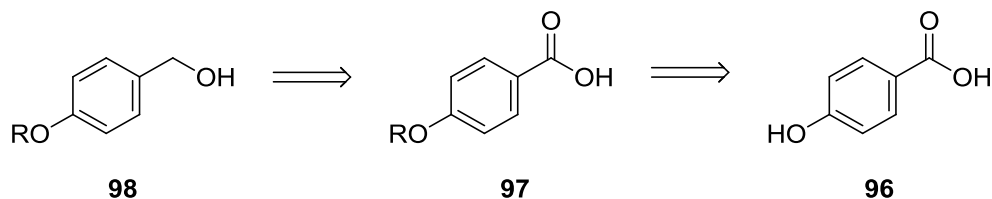
Die erfolgreiche Orientierung von Strychnin **2** in Phasen aus Poly-*S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)-alanindecylester **poly-30** und dem Misserfolg in Phasen aus Poly-*S-N*-(4-Isocyanobenzoyl)-valinbenzylester **poly-70**, zeigt eine Abhängigkeit der Orientierung von den Seitenketten. Es wird deutlich, dass für den Erhalt auswertbarer CLIP-HSQC-NMR-Spektren eine gewisse Flexibilität in der präsentierten Seitenkette eingehalten werden muss. Die günstige Entwicklung von c_{krit} für den Schritt von **poly-30** zu **poly-70** macht den Einsatz von arylsubstituierten Polyphenylisocyaniden als Mesogene erstrebenswert. Um die Spektrenqualität in deren lyotrop flüssigkristallinen Phasen zu verbessern, erscheint es sinnvoll, über den Benzylester hinaus alkylsubstituierte Benzylalkohole mit einer apolaren Aminosäure zu Verestern. Als Weiterentwicklung von **70**, ist der Vorschlag *N*-4-Isocyanobenzoylvalin-(*p*-2-propyl)benzylester **95** als weiteres Monomer für ein lineares Homopolymer einzusetzen naheliegend.



Schema 5-1: Weiterentwicklung von **poly-70** zu **poly-95**. Der zusätzliche Alkylsubstituent sollte die orientierenden Eigenschaften des Mesogens so beeinflussen, dass durch zusätzliche Flexibilität auch von Analyten, wie Strychnin **2** sinnvolle NMR-Spektren aufgezeichnet werden können.

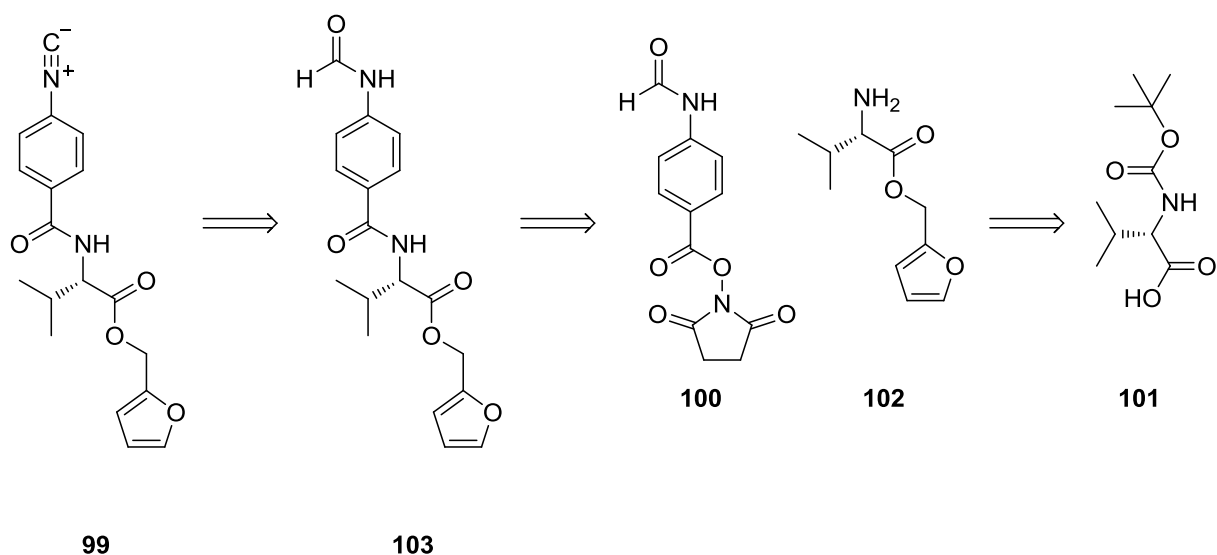
Mit geringem synthetischem Mehraufwand lässt sich, ausgehend von der 4-Hydroxybenzoesäure **96**, eine Bibliothek verschiedener 4-Alkyloxybenzylalkohole **98** erstellen. Diese Alkylether können ähnlich dem 2-Propylsubstituenten im

vorgeschlagenen Benzylester **95** als Mittel zur Einbringung einer gewissen Flexibilität dienen.



Schema 5-2: Retrosynthetischer Vorschlag zur Herstellung beliebiger 4-Alkyloxybenzylalkohole **98** aus der 4-Hydroxybenzoesäure **96**.

Im Bereich der mittels Diels-Alder-Reaktion reversibel quervernetzbaaren SAG-Medien sollte zunächst versucht werden, die, im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, Copolymere *poly-ent-30-co-75* mit Di-*p*-maleimidophenylmethan **24** zu Gelen umzusetzen. Diese Gele sollten dann hinsichtlich ihrer Eignung als SAG-Medien untersucht werden. Gleichzeitig sollte durch Modifikation der Seitenkette die Möglichkeit eröffnet werden, den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ansatz zu reversibel quervernetzbaaren SAG-Medien synthetisch zu überarbeiten. Durch den Einsatz von *N*-4-Isocyanobenzoylvalinfurfurylester **99** erschließt sich die Möglichkeit quervernetzbaare Copolymere mit *N*-4-Isocyanobenzoylvalinbenzylester **70** zu erhalten. Dieses *poly-70-co-99* würde die synthetische Basis an SAG-Medien verbreitern. Der Einsatz des von K. Wolf im Rahmen seiner Masterthesis im Arbeitskreis Reggeline hergestellten 4-Formamidobenzoesäure-*N*-Hydroxysuccinimidester **100** kann hierbei die Synthesesequenz auf weiterhin insgesamt vier Stufen ausgehend von kommerziell verfügbarem *N*-BOC-Valin **101** begrenzen.^[124]



Schema 5-3: Retrosynthetischer Vorschlag für ein Isocyanidmonomer **99** mit Furfurylsubstituent. In einer Copolymerisation mit dem Benzylestermonomer **70** würde so ein Copolymer als Ergänzung der Copolymere vom Typ *poly-ent-30-co-75* entstehen. Inklusive der nicht gezeigten Entschützung der BOC-Schutzgruppe verlief die Synthesesequenz in vier Stufen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Schutzgas:

Als Schutzgas wurde Argon der Qualität 4.8 eingesetzt, das durch Leiten über einen Kupferkatalysator von Sauerstoff und durch Leiten über 4 Å Molsieb und Blaugel, durch konz. H_2SO_4 , über P_2O_5 mit Indikator (Sicapent[®]) und KOH-Plätzchen getrocknet wurde.

Bei Arbeiten in der Glovebox (Modell Unilab der Firma M. Braun) kam Stickstoff der Qualität 5.0 zum Einsatz. Das Gas wurde in der zugehörigen Gasreinigung MB 20G von Sauerstoff, Wasser und organischen Verunreinigungen befreit.

Inerte Arbeitsbedingungen:

Inerte Arbeitsbedingungen wurden in Schlenk-Apparaturen hergestellt, indem im Öldrehschieberpumpenvakuum wahlweise durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner oder einem Heißluftgebläse anhaftendes Wasser entfernt wurde und nach Abkühlen auf Raumtemperatur die Apparatur mit Schutzgas (s. **Schutzgas**) geflutet wurde. Alternativ wurden die Reaktionsgefäße über Nacht bei 140°C im Trockenschrank gelagert, entnommen und unmittelbar evakuiert. Nach Abkühlen auf RT wurden sie wiederum mit Schutzgas geflutet. Für Arbeiten in der Glovebox wurden die Reaktionsgefäße ebenfalls über Nacht bei 140°C im Trockenschrank gelagert und direkt heiß in die Glovebox eingeschleust.

Die Zugabe der Substanzen erfolgte mittels Spritzen/Septentechnik oder im Argon-Gegenstrom. Bei Temperaturen unter 0°C wurde ein Ethanol-Bad verwendet und entweder mit Trockeneis (-78°C) oder einem Flex-Eintauchkühler der Firma FTS-Systems gekühlt. Für Arbeiten in der Glovebox bei tiefen Temperaturen steht ein

Coldwell zur Verfügung. Dieser wird mit einem entsprechenden Medium von außen gekühlt.

Wasserfreie Lösungsmittel (abs.):

Diethylether (Et₂O), Toluol, Benzol und Tetrahydrofuran (THF) wurden von Natrium/Benzophenon, Dichlormethan (DCM) von CaH₂ und Methanol (MeOH) von Magnesium abdestilliert.

Entgaste Lösungsmittel:

Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde die „freeze-pump-thaw“-Technik angewandt: die Lösungsmittel wurden in einem Schlenkkolben in flüssigem Stickstoff eingefroren, der Gasraum mit der Öldrehschieberpumpe evakuiert und der Kolben verschlossen. Das Lösungsmittel wird langsam aufgetaut und der Kolben anschließend mit Schutzgas belüftet. Dieses Vorgehen wurde jeweils dreimal wiederholt.

Edukte und Reagenzien:

Die verwendeten Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (Acros Organics, Sigma–Aldrich, Fluka, Merck, ABCR, Grüssing etc.) gekauft und entweder direkt eingesetzt oder vor der Benutzung nach Standardvorschriften gereinigt bzw. getrocknet.^[125]

Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien:^[126]

In einen 10 mL Schlenkkolben werden ungefähr 1 mmol (156.27 mg) Menthol exakt eingewogen, eine Spatelspitze 1,10–Phenanthrolin hinzu gefügt, die Feststoffe in 3 mL abs. Et₂O oder Toluol gelöst und die klare Lösung auf 0°C abgekühlt. Aus einer tarierten Spritze wird die Lösung des metallorganischen Reagenz bis zum Farbumschlag nach rot titriert und die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung durch Differenzwägung ermittelt. Aus dem Quotienten der eingewogenen Menge an Menthol in Millimol [mmol] und der Masse der benötigten Lösung in Gramm [g] ergibt sich der Gehalt *T* der Lösung in [mmol/g].^[127]

$$T(\text{metallorg. Verbindung}) \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right] = \frac{n(\text{Menthol})[\text{mmol}]}{m(\text{metallorg. Lösung})[\text{g}]}$$

Dünnschichtchromatographie (DC):

Qualitative Dünnschichtchromatographie erfolgte auf Kieselgelfertigplatten von Macherey Nagel & Co. (polygram-SilG/UV₂₅₄, Schichtdicke von 0.25 mm). Die Laufmittelgemische wurden jeweils direkt vor der Chromatographie präpariert. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht. Anschließend wurde durch Tauchen in 1%iger Kaliumpermanganatlösung, Trocknen und Erhitzen mit einem Heißluftfön entwickelt. Zur Fixierung der Chromatogramme wurde überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad herausgelöst.

Flashchromatographie und Kieselgelfritten:

Für die Flashchromatographie kamen Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH zum Einsatz. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (15 – 40 µm) der Firma Merck verwendet. Die Trennungen wurden bei einem Druck von 2.5 bis 3.0 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel durch Spülen mit MeOH, EE und PE konditioniert. Bei geringem Trennproblem wurde die Substanz auf konditioniertes Kieselgel, das in einer Filterfritte vorgelegt wurde, aufgetragen und eluiert.

Kugelrohrdestillation:

Zur Destillation kleinerer bis mittlerer (bis ca. 20 mL) Flüssigkeitsmengen wurden Kugelrohrdestillationen (*bulb-to-bulb*) durchgeführt. Der Vorlagekolben befand sich dabei in der Mitte der Anlage (dort erfolgt die Temperaturmessung) und der Auffangkolben wurde von außen mit Trockeneis gekühlt.

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR):

NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern DRX 300, AC 300 und DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte entweder mittels der Software MNova (Mestrelab Research) oder unter Verwendung der Software Topspin, Version 3.0 (Bruker). Die jeweilige Messfrequenz, das verwendete Lösungsmittel und die Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf die Referenzfrequenz des eingesetzten Lösemittels als internen Standard.^[128]

CDCl_3 ($\delta_{\text{HCl}_3} = 7.26 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16 \text{ ppm}$)

$\text{DMSO-}d_6$ ($\delta_{(\text{CHD}_2)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 2.50 \text{ ppm}$, $\delta_{(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 39.52 \text{ ppm}$)

Die Feinstrukturen der Protonen-Signale sind mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplet, q für Quartett, qu für Quintett, m für Multiplett, dd für Doppeldublett und b für breit. Pseudomultiplizitäten sind in Anführungszeichen gesetzt. Die korrekten Multiplizitäten sind dem folgend aufgelistet. Die Verschiebung der ^{13}C -Signale wurde den breitbandentkoppelten Spektren entnommen. Deren Zuordnung erfolgte aus den DEPT- und 2D-Spektren. War eine Zuordnung der Signale nicht möglich, ist eine Liste der beobachteten Signale angegeben. Die Nummerierung in den Grafiken dient lediglich der Übersicht und entspricht nicht den IUPAC-Regeln.

Schmelzpunkte (Smp.):

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur SG 2000 (HWS-Laboratoriumstechnik) bestimmt und sind unkorrigiert.

Massenspektrometrie (MS):

ESI-MS-Spektren wurden mit einem Esquire LC Massenspektrometer (Bruker-Franzen), EI-MS-Spektren mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste MS-Spektren mit einem GCQ GC-MS-System (Finnigan) aufgenommen.

Elementaranalysen (EA):

Elementaranalysen wurden mit Hilfe des C,H,N,-Analyseapparates Vario EL III (Elementar) durchgeführt.

IR-Spektroskopie:

Infrarot-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ Paragon 1000 PC (Perkin Elmer) oder einem Spektrometer vom Typ Vector 22 (Bruker) aufgenommen. Die Proben wurden als Film zwischen NaCl-Platten oder als KBr-Pressling präpariert. Die gewählte Probenpräparation ist angegeben. Es sind jeweils die intensivsten Banden für das betrachtete Molekül aufgelistet.

Drehwerte:

Die Drehwerte wurden mit einem Polarimeter 241 (Perkin Elmer) mit D8 Thermostat (Haake) aufgenommen. Als monochromatische Strahlung diente die Natrium-D-Linie mit einer Wellenlänge von 589 nm. Die Messungen erfolgten in 1 dm Küvetten. Die angegebenen spezifischen Drehwerte errechnen sich nach:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\text{gemessen}}}{d} \frac{100}{c}$$

T	Messtemperatur in °C
λ	Wellenlänge in nm
d	Schichtdicke der Küvette in dm
c	Konzentration in g/100 mL

CD-Spektroskopie:

CD-Spektren der Polymere wurden mit einem Spektrometer vom Typ J-810 (JASCO) mit einem Peletierelement PTC-423S/15 zur Regelung der Temperatur der Küvette aufgezeichnet. Die Messungen erfolgten entweder in 1 cm oder in 0.1 cm Quarz-Küvetten.

Als Lösungsmittel wurden CHCl_3 (von CaH_2 abdestilliert), THF (von Na/Benzophenon abdestilliert) und CH_2Cl_2 (reinst) verwendet. Üblicherweise wurden 3 – 10 mg Polymer je 100 mL Lösungsmittel gelöst. Das Spektrometer liefert das CD-Signal als Elliptizität θ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ .

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Die GPC-Messungen wurden mit der PU-980, Intelligent HPLC Pump (JASCO) Pumpe der HPLC durchgeführt: Säulen MZ-Gel Sdplus 10E3 Å und 10E5 Å (MZ-Analysentechnik) im Ofen (30°C) für THF, üblicherweise 1 mg Polymer in 0.2 mL THF (1 Tropfen Toluol pro 10 mL THF als interne Referenz), Fluss: 0.1 mL/min (Druck: 10 bar); UV-Detektor UV975 (JASCO): 254 nm für Polymere; Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Borwin, Version 1.50.

Polymerisationsgrad (DP) und Polydispersität (PDI):

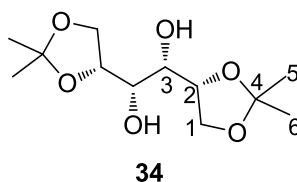
Der Polymerisationsgrad (DP) und die Polydispersität (PDI) der Polymere wurden durch GPC-Untersuchung bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte gegen kommerzielle Polystyrol-Standards (Macherey-Nagel) mit folgenden Molmassen: 1660, 5000, 9860, 28500, 76600, 186000, 426600, 1226000.

Laborjournalnummern:

Die Laborjournalnummern JMS-### sind den Verbindungen bzw. Reaktionen (ensochemlab) zugeordnet, wobei die markierte Ziffer (**fett**) dem beschriebenen Experiment entspricht. Die analytischen Daten sind den Versuchsnummern zugeordnet.

6.2 1,3-Dioxolan-4-methylisocyanat 29

6.2.1 1,2:5,6-Di-*O*-(2-propyliden)-D-mannit (Diaceton-D-mannit) 34



Exp.-Nr.: JMS-119

Als Kombination zweier Literaturvorschriften^[129] werden in einem 1 L Dreihalsrundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Tropftrichter 90.07 g D-Mannit 31 (494.44 mmol, 1 Äq.) mit einer katalytischen Menge Camphersulfonsäure 104 in 500 mL Dimethylformamid bei 40°C suspendiert. Über 25 Minuten werden 130 mL 2,2-Dimethoxypropan 33 (1.05 mol, 2.1 Äq.) zugetropft. Die trübe Lösung wird für 3 h bei 40°C gerührt und anschließend mit 2 mL frisch destilliertem Triethylamin versetzt.

Das Lösemittel wird bei einer Wasserbadtemperatur von 70°C i. Vak. entfernt.

Der Vakuumrückstand wird in 300 mL Ethylacetat aufgenommen und zweimal mit je 100 mL Wasser und anschließend einmal mit 100 mL gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel i. Vak. entfernt.

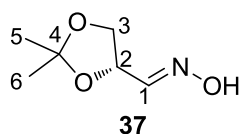
Es werden 97.88 g (373.16 mmol, 76%, Lit.: 58%^[129b]) eines reinweißen Feststoffs erhalten.

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[129b]

¹H-NMR (300 MHz, 300 K, DMSO-*d*₆): δ = 4.06-3.98 (m, 2-H₄), 3.98-3.92 (m, 1-H_{2a}), 3.85 (dd 1-H_{2s}), 3.44 ppm (t 3-H₂), 1.29 (s, 5-H₆), 1.25 (s, 6-H₆) ppm.

$J_{1,2} = 7.88$, $J_{1,1} = 4.89$ Hz.

6.2.2 2,2-Dimethyl-4-(oximmethyl)-1,3-dioxolan (Solketaloxim) 37



Exp.-Nr.: JMS-122, JMS-130, JMS-185

Entsprechend der Literaturvorschrift^[94] werden 20.54 g 1,2:5,6-Di-O-(2-Propyliden)-D-Mannit (Diaceton-D-Mannit) **34** (78.32 mmol, 1.0 Äq.) in einem frisch ausgeheizten 500 mL Schlenkkolben unter Schutzgas in 250 mL abs. THF vorgelegt.

Die Lösung wird mit einem Kühlbad gekühlt und bei einer Temperatur von unter 15°C werden im Argongegenstrom 35.00 g Pb(OAc)₄ (78.95 mmol, 1.0 Äq.) unter starkem Rühren zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird im Argongegenstrom ein Rückflusskühler mit Ballon aufgesetzt und die Reaktionsmischung auf RT gebracht.

Es wird für 90 Minuten bei RT stark gerührt und anschließend über Celite® filtriert. Der Filterkuchen wird mit 75 mL THF nachgespült.

Die Reaktionslösung wird in einem Eis/Wasserbad gekühlt und es wird eine Lösung von 13.63 g Hydroxylammoniumchlorid (199.01 mmol, 2.5 Äq.) und 22.76 g Triethylamin (224.94 mmol, 2.9 Äq.) in 140 mL MeOH unter Rühren zugetropft. Die Mischung wird vier Stunden lang gerührt und kommt dabei auf RT. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird in 500 mL gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung aufgenommen, sodass der pH-Wert bei 9 liegt, und anschließend filtriert. Die wässrige Phase wird viermal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert.

Die organischen Phasen werden vereint, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und anschließend das Lösemittel i. Vak. entfernt. Es werden 21.05 g eines farblosen Öls (93%) roh erhalten. Das Rohprodukt wird flashsäulenchromatographisch (370 g Kieselgel, PE/EE = 9:1, 2500 mL; 4:1, 1500 mL; 1:1, 1000 mL) aufgereinigt. Es werden 16.27 g (112.05 mmol, 72%, Lit.: 84.5%) eines farblosen Öls als E/Z-Mischung des Produkts erhalten.

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

¹H-NMR (300 MHz, 300K, CDCl₃):

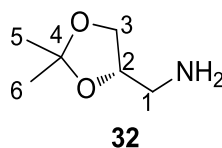
Z-Isomer δ = 7.91 (bs, -OH), 7.39 (d, 1-H), 4.65 (td, 2-H), 4.18 (dd, 3-H_a), 3.90 (dd, 3-H_s), 1.43 (s, 5-H₃), 1.39 (s, 5-H₃)ppm.

$^3J_{1,2} = 6.88$, $^3J_{2,3} = 6.5$, $^2J_{3,3} = 8.6$ Hz.

E-Isomer $\delta = 8.19$ (bs, -OH), 6.97 (d, 1-H), 5.12 (td, 2-H), 4.37 (dd, 3-H_a), 3.81 (dd, 3-H_s), 1.45 (s, 5-H₃), 1.40 (s, 6-H₃) ppm.

$^3J_{1,2} = 4.2$, $^3J_{2,3} = 6.9$, $^2J_{3,3} = 8.5$ Hz.

6.2.3 2,2-Dimethyl-4-(aminomethyl)-1,3-dioxolan (Solketalamin) 32



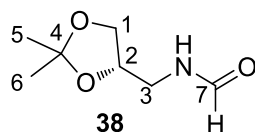
Exp.-Nr.: JMS-107, JMS-110, JMS-123, JMS-125, JMS-131, JMS-166, JMS-187

Entsprechend der Kombination zweier Literaturvorschriften^[94, 130] werden in einem trockenen 500 mL Dreihalskolben mit großem Magnetührstab, Schliffhahn, Tropftrichter, mit Druckausgleich, und Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenähler 5.32 g Lithiumaluminiumhydrid (140.12 mmol, 3.2 Äq.) in 100 mL abs. THF bei 0°C unter Argon vorgelegt und langsam eine Lösung von 6.43 g 2,3-O-Isopropyliden-D-Glyceraldoxim 37 (44.29 mmol, 1.0 Äq.) in 50 mL abs. THF unter starkem Rühren zu getropft. Es ist eine teilweise heftige Gasentwicklung zu beobachten. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktion auf RT gebracht und für 3 Stunden gerührt. Unter Eiskühlung werden zunächst 11 mL eines Wasser/THF Gemisches (H₂O/THF = 1:1 v/v) zugegeben. Anschließend werden 6 mL einer wässrigen KOH-Lösung (15 gew.-%) zugegeben und die Suspension für 60 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird zunächst ohne Vakuum über eine Fritte filtriert, zum Abschluss wird ein leichtes Vakuum angelegt und der Filterkuchen mehrmals mit DE nachgewaschen. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt und es werden 5.15 g eines Öls (89%) roh erhalten. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein, auf eine Aufreinigung wird verzichtet.^[94]

¹H-NMR (300 MHz, 300K, CDCl₃): δ = 4.11 (tdd, 2-H), 4.02 (dd, 3-H_a), 3.66 (dd, 3-H_s), 2.83 (dd, 1-H_a), 2.77 (dd, 1-H_s), 1.41 (s, 5-H₃), 1.40 (s, 6-H₃) ppm.

³J_{2,3} = 6.4, ³J_{1,2} = 6.1, ³J_{1,2} = 4.4, ²J_{3,3} = 8.0, ²J_{1,1} = 13.1 Hz.

6.2.4 2,2-Dimethyl-4-(formamidomethyl)-1,3-dioxolan (Solketalformamid) 38



Exp.-Nr.: JMS-126, JMS-132, JMS-167, JMS-193

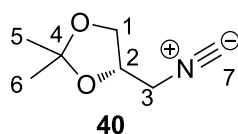
Entsprechend der Literatur^[89a] werden 2.94 g des frisch reduzierten Amins **32** (22.39 mmol, 1.0 Äq.) mit 100 mL Methylformiat **39** (1.62 mol, 72.4 Äq.) gemischt und für 2 Tage zum Rückfluss erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit werden alle flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt. Es werden 3.25 g eines braunen Öls (91%) roh erhalten. Das Rohprodukt wird durch Destillation im Hochvakuum in der Kugelrohrdestille ($T_{\text{Kopf}} = 175^{\circ}\text{C}$) gereinigt. Als einzige Fraktion werden 3.02 g eines farblosen Öls (85%, Lit.: 99%) erhalten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.

^1H -NMR (500 MHz, 300K, CDCl_3): $\delta = 8.23$ (bs, 7-H), 5.91 (bs, N-H), 4.25 („qd“, 2-H), 4.05 (dd, 1- H_a), 3.65 (dd, 1- H_s), 3.60 (ddd, 3- H_a), 3.34 (ddd, 3- H_s), 1.43 (s, 5- H_3), 1.34 (s, 6- H_3) ppm.

$^3J_{1,2} = 6.4$, $^3J_{2,3s} = 3.4$, $^3J_{2,3a} = 6.4$, $^2J_{1,1} = 8.5$, $^2J_{3,3} = 14$, $^3J_{3,\text{NH}} = 6.0$ Hz.

^{13}C -NMR (150 MHz, 300K, CDCl_3): $\delta = 25.0$ (6-C), 26.77 (5-C), 40.22 (3-C), 66.73 (1-C), 74.40 (2-C), 109.63 (4-C), 161.45 (7-C) ppm.

6.2.5 2,2-Dimethyl-4-(isocyanomethyl)-1,3-dioxolan (Solketalisocyanid) 40



Exp.-Nr.: JMS-127, JMS-133, JMS-135

Entsprechend der Literaturvorschrift^[89a] werden 6.07 g des Formamid **38** (38.12 mmol, 1.0 Äq.) in einem frisch ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben mit Septum in 60 mL abs. Dichlormethan unter Argon vorlegt. Bei RT werden 9.41 g frisch destilliertes Triethylamin (92.95 mmol, 2.4 Äq.) mittels Spritze in einer Portion zugegeben. Es wird ein frisch ausgeheizter Tropftrichter mit Dewarkühler mit einer Kühlmischung aus Trockeneis und Ethanol aufgesetzt und mit einer Lösung von 4.05 g Diphosgen (20.48 mmol, 0.5 Äq) in 30 mL abs. DCM befüllt.

Der Reaktionskolben wird auf 0°C gekühlt und die Diphosgenlösung über 20 Minuten zugetropft. Anschließend wird für 80 Minuten weiter gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wird dreimal mit wenig DCM gewaschen, bis die abtropfende Lösung farblos ist.

Die Lösung wird jetzt mit 100 mL Na₂CO₃-Lösung (7.5% in Wasser) versetzt und für 20 Minuten intensiv gerührt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase anschließend mit 100 mL gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel i. Vak. entfernt.

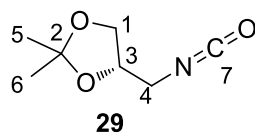
Das Rohprodukt wird in 50 mL DCM aufgenommen und mit dem gleichen Volumen Na₂CO₃-Lösung (7.5% in Wasser) versetzt. Die Mischung wird für 45 Minuten stark gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel i. Vak. entfernt. Es werden 5.58 g eines dunkelbraunen Öls (103%) roh isoliert.

Das braune Rohprodukt wird in der Kugelrohrdestille im Hochvakuum auf gereinigt. Bei 100°C Kopftemperatur werden 3.44 g (24.22 mmol, 64%, Lit.:^[89a] 74%) eines farblosen Öls erhalten.

Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[89a]

¹³C-NMR (75 MHz, 300K, CDCl₃): δ = 25.33 (6-C), 26.92 (5-C), 44.33 (3-C), 66.82 (1-C), 73.04 (2-C), 110.63 (4-C), 158.84 (7-C) ppm.

6.2.6 2,2-Dimethyl-4-(isocyanatomethyl)-1,3-dioxolan (Solketalisocyanat) 29



Exp.-Nr.: JMS-128, JMS-136, JMS-165

Der Literaturvorschrift^[89a] folgend werden 12.58 g gelbes Quecksilberoxid (58.06 mmol, 4.3 Äq.) in einem frisch ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben mit Stopfen, Septum und Rückflusskühler mit Schliffhahn, in 150 mL abs. CHCl₃ vorgelegt. In einer Portion werden 1.93 g Isocyanid **40** (13.58 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben, die Mischung für 5 Stunden zum Sieden erhitzt und auf RT abgekühlt.

Nachdem die Mischung auf RT abgekühlt ist wird über Celite® filtriert und der Filterkuchen mit 50 mL Diethylether gewaschen. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt und ein trübes gelbes Öls roh erhalten. Das Rohprodukt wird destillativ im Kugelrohr im Hochvakuum bei 100°C gereinigt. Es werden 1.81 g (11.50 mmol, 85%; Lit.: 73%) eines farblosen Öls erhalten. Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den publizierten Werten.^[89a]

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.22 (6-C), 26.68 (5-C), 45.22 (3-C), 66.54 (1-C), 74.52 (2-C), 110.22 (4-C) ppm.

ORD [α]_{D²⁰}₄₆ = -38,1; Lit.: [α]_{D²⁵}₄₆ = -21,1

6.3 Polymerisation von Isocyanaten

Die Polymerisation von Isocyanaten zu Polyisocyanaten ist immer hochgradig feuchtigkeits- und luftempfindlich und muss deswegen unter allen Umständen in vollkommen inerter Umgebung durchgeführt werden.

Die folgenden allgemeinen Arbeitsvorschriften gelten sowohl für die Polymerisation von einer Sorte Monomer zum Homopolymer, als auch für die Polymerisation von mehr als einer Sorte Monomer zum Co- oder Terpolymer. Es kommen für alle allgemeinen Arbeitsvorschriften Arbeiten unter Schlenkbedingungen oder in der Glovebox in Frage. Als Initiator für die anionische Polymerisation kommen NaCN gelöst in abs. DMF, frisch zubereitet oder aus einem Vorrat, sowie gekauftes Methyllithium, gelöst in Diethylether, zum Einsatz. Das jeweils verwendete Initiatorsystem ist dem entsprechenden Eintrag der Tabelle zu entnehmen.

6.3.1 AAV1 Anionische Polymerisation von Isocyanaten in THF mit MeLi als Initiator

In Analogie zur Literaturvorschrift wird die Polymerisation bei -78°C in einem Kältebad aus Ethanol und Trockeneis durchgeführt.^[65b] Es wird ein Birnenschlenkkolben mit Magnetrührstab und ungefettetem Stopfen frisch ausgeheizt und unter Schutzgas mit einem Septum versehen. Das Monomer wird in der Kugelrohrdestille frisch destilliert und mittels Spritze in den Reaktor überführt. Das Monomer wird in 5 mL je mmol Monomer abs. THF gelöst, auf die Reaktionstemperatur gekühlt und für mindestens 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt um einen Temperatúrausgleich zu gewährleisten. Anschließend wird die Initiatorlösung in einer Portion zügig so zugegeben, dass sie in die Reaktionslösung gelangt, ohne zuvor von der Reaktorwand abzutropfen.

Nach Ablauf der gewählten Reaktionszeit wird das Abbruchreagenz in großem Überschuss bezogen auf die Initiatormenge zugegeben und die Reaktionslösung für 10 Minuten weiter bei -78°C gerührt. Die Mischung wird jetzt mit 10 mL Methanol versetzt, auf RT gebracht und über Nacht weiter gerührt.

Anschließend wird das Polymer durch Ausfällen aus dem zehnfachen Volumen an Methanol, bezogen auf das Volumen der Reaktionsmischung, und anschließendem Zentrifugieren abgetrennt. Zur vollständigen Aufarbeitung wird das abgetrennte

Polymer erneut in THF gelöst, aus dem zehnfachen Volumen an Methanol gefällt und zentrifugiert.

Die überstehenden Lösungen werden vereint und das Lösemittel i. Vak. entfernt. Das Polymer wird zunächst über Nacht an der Luft und anschließend im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Tabelle 6-1: Zusammenstellung der Einwaagen und Reaktionszeiten bei der anionischen Polymerisation von DMHC 28 in THF mit MeLi als Initiator gemäß AAV1.

Exp.-Nr.	Gehalt Initiatorlösung [mmol/g]	Masse Monomer [mg]	Masse Initiator [mg]	M/I [n/n]	Dauer [Minuten]
JMS-71	2.12	1494	51.0	80:1	60
JMS-72	2.12	1777	48.9	175:1	60
JMS-73	2.09	1259	28.7	124:1	120

Tabelle 6-2: Ergebnisse der Polymerisationen aus Tabelle 6-1 mit Angaben über die Polymereigenschaften und das eingesetzte Abbruchreagenz.

Exp.-Nr.	Masse Polymer [mg]	Ausbeute [%]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mp [g/mol]	PDI	Abbruchreagenz
JMS-71	1042	69.75	98492	36060	87356	2.73	Acetylchlorid
JMS-72	1087	61.17	164190	60196	115680	2.73	Acetylchlorid
JMS-73	893	70.93	109330	41999	92091	2.60	HCl/MeOH

6.3.2 AAV2 Anionische Polymerisation von Isocyanaten in DMF mit NaCN als Initiator

Die Polymerisation wird entsprechend der Literatur unter inerten Bedingungen durchgeführt.^[65b] Zunächst wird das eingesetzte Monomer in der Kugelrohrdestille frisch destilliert und anschließend in den Reaktor eingefüllt. Anschließend werden 0.3 mL je mmol Monomer über Molsieb gelagertes DMF zugegeben und die Reaktionslösung auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Es wird mindestens zehn Minuten lang bei der eingestellten Temperatur gerührt, um einen vollständigen Temperatenausgleich zu gewährleisten.

Die Initiatorlösung wird mittels Spritze zügig so zugegeben, dass sie nicht an der Reaktorwand herabläuft. Nach der gewählten Reaktionszeit wird das gewählte Abbruchreagenz im Überschuss bezogen auf die Initiatormenge zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT gebracht und über Nacht bei RT gerührt. Entstandener Feststoff wird durch Zugabe des zehnfachen Volumens an THF, bezogen auf das ursprüngliche Reaktionsvolumen, in Lösung gebracht und das Polymer durch Ausfällen aus dem hundertfachen Volumen an Methanol und anschließendem zentrifugieren abgetrennt. Zur Aufreinigung wird erneut in THF gelöst und aus dem zehnfachen Volumen an Methanol ausgefällt und zentrifugiert. Das Polymer wird zunächst an der Luft und anschließend im Hochvakuum bei RT getrocknet.

Aus den vereinten überstehenden Lösungen wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand zur Analytik weiter aufgearbeitet.

Hierzu wird der Rückstand zuerst jeweils in 25 mL Ethylacetat aufgenommen und mit je 25 mL Wasser, gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung, erneut mit Wasser und abschließend mit gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösemittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende Öl kann anschließend bei Bedarf mittels ^1H -NMR hinsichtlich des Verhältnisses von Methylcarbamat zu Trimer analysiert werden.^[96]

Tabelle 6-3: Zusammenstellung der Einwaagen bei der anionischen Homopolymerisation von Isocyanatmonomeren in DMF mit NaCN in DMF als Initiator gemäß AAV2.

Exp.-Nr.	Monomer	Gehalt Initiatorlösung [mmol/mL]	Masse Monomer [mg]	Volumen Initiatorlösung [mL]	M/I
JMS-086	28	0.18	1489.5	0.60	80
JMS-087	28	0.18	1354.1	0.55	80
JMS-129	29	0.06	481.0	0.20	255

Die Polymerisationsdauer betrug jeweils 10 Minuten.

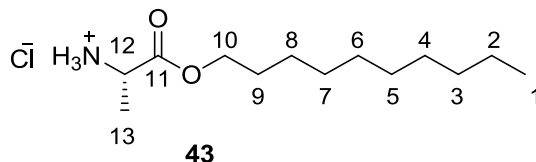
Tabelle 6-4: Ergebnisse der Polymerisationen aus Tabelle 6-3 mit Angaben über die Polymereigenschaften und das eingesetzte Abbruchreagenz.

Exp.-Nr.	Menge Polymer [mg]	Ausbeute [%]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mp [g/mol]	PDI	Abbruchreagenz
JMS-086	1116	74.92	565530	67191	199390	8.42	Acetylchlorid
JMS-087	1135	83.82	417260	60129	157570	6.94	Acetylchlorid

6.4 *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureester

6.4.1 *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester 30 und *ent*-30

6.4.1.1 L-Alanindecylesterammoiumchlorid 43 und *ent*-43



Exp.-Nr.: JMS-138 (43), JMS-397 (*ent*-43)

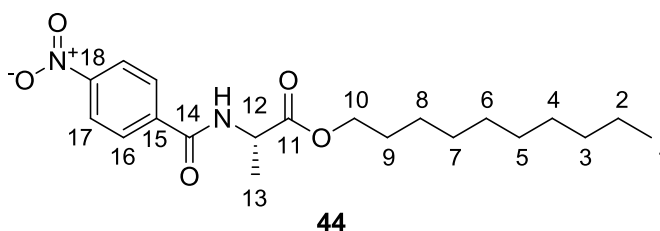
Die beschriebene Vorschrift gilt prinzipiell für beide Enantiomere von 43 gleichermaßen. Durch Abgleich der spektroskopischen Daten kann die Identität jeweils bestätigt werden.

Die Synthese von L-Alanindecylesterammoiumchlorid 43 wurde in Anlehnung an die von Yamada und Oshima beschriebene Synthese durchgeführt.^[131] 20.41 g L-Alanin 76 (229.05 mmol, 1.0 Äq.), 36.26 g 1-Decanol 105 (229.05 mmol, 1.0 Äq.) und 47.42 g *p*-Toluolsulfonsäure 84 (249.30 mmol, 1.1 Äq.) werden in 500 mL Toluol suspendiert. Die Mischung wird an einem Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis sich kein weiteres Wasser mehr abtrennt.

Anschließend wird das Lösemittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird in Chloroform aufgenommen und mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Der pH-Wert wird auf >7 eingestellt, die Phasen getrennt und die organische Phase einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das LM i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird auf RT abgekühlt und unter Eiskühlung mit frisch angesetzter gesättigter HCl in Aceton versetzt. Die rotbraune viskose Mischung wird für 90 Minuten im Tiefkühler gelagert. Anschließend wird der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert und zweimal aus Aceton umkristallisiert. Es werden 52.21 g eines farblosen Feststoffs (196.41 mmol, 85.8%) erhalten. Das ¹H-NMR des Produkts zeigt Reste an *p*-Toluolsulfonsäure 84. Es wird in diesem Zustand weiter eingesetzt.

Nach vergleichbarem Vorgehen werden 10.03 g (112.58 mmol) D-Alanin *ent*-76 zu 18.29 g (68.79 mmol, 61.1%) D-Alanindecylesterammoiumchlorid *ent*-43 umgesetzt. Anstelle von HCl in Aceton wurde HCl in Diethylether eingesetzt, um das freie Amin zum Hydrochlorid zu protonieren.

6.4.1.2 *N*-(4-Nitrobenzoyl)-D-Alanindecylester **ent-44** und **44**



Exp.-Nr.: KB-001 (**ent-44**), JMS-168(**44**), JMS-282 (**44**).

Die beschriebene Vorschrift gilt für beide Enantiomere von **44** gleichermaßen. Durch Abgleich der spektroskopischen Daten kann die Identität jeweils bestätigt werden.

In Abwandlung der Literatur werden 17.78 g D-Alanindecylesterammoniumchlorid **ent-43** (66.90 mmol, 1.0 Äq.) in 100 mL einer 1:3 Mischung von DCM und gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung bei RT in einem Schotten-Baumann-Reaktor nach S. Dörr vorgelegt und für 150 Minuten gerührt.^[93a, 132] Zu dieser Mischung wird über einen Tropftrichter mit Druckausgleich und aufgesetztem Blasenzüher eine Lösung von 12.80 g *p*-Nitrobenzoesäurechlorid **45** (97%, 66.90 mmol, 1.0 Äq.) in 50 mL DCM im Verlauf von 30 Minuten gleichmäßig zutropft. Es ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Nach Ende der Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 2.5 Stunden gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet. Es wird filtriert und das LM i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 100 mL einer 1:1 Mischung aus THF und Methanol aufgelöst und über Nacht bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Diethylether umkristallisiert. Es werden 15.86 g eines farblosen Feststoffs erhalten. Aus der Mutterlauge wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand in Diethylether ausgekocht, wobei weitere 8.48 g des farblosen Feststoffs erhalten werden. Insgesamt werden 24.34 g (64.32 mmol, 96%) an *N*-(4-Nitrobenzoyl)-D-Alanindecylester **ent-44** erhalten.

Nach vergleichbarem Vorgehen werden 10.27 g (54.26 mmol) L-Alanindecylesterammoniumchlorid **43** zu 20.07 g (53.04 mmol, 88.7%) *N*-(4-Nitrobenzoyl)-L-Alanindecylester **44** umgesetzt.

$R_F = 0.67$ (EE/PE=1:1)

IR (KBr): $\nu = 3299.49$ (N-H st. Amid), 2957.89, 2919.87, 2851.81 (C-H st.), 1741.87 (C=O st. Ester), 1640.16 (NO₂ st. as.), 1526.16 (N-C=O st. sy.), 1455.92 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 1354.07 (NO₂ st. sy.), 864.75 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 8.27$ (d, 17-H₂), 7.96 (d, 16-H₂), 6.93 (d, N-H), 4.77 („qu“, 12-H), 4.2 (dt, 10-H₂), 1.67 (tt, 9-H₂), 1.54 (d, 13-H₃), 1.26 (bs, 2-8-H₁₄), 0.87 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{16,17} = 8.9$, $^3J_{12,N-H} = 7.0$, $^3J_{12,13} = 7.1$, $^3J_{9,10} = 6.7$, $^2J_{10,10} = 2.3$, $^3J_{8,9} = 7.2$, $^3J_{1,2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 173.15$ (11-C), 164.84 (14-C), 149.87 (18-C), 139.64 (15-C), 128.39 (16-C), 123.93 (17-C), 66.21 (10-C), 49.02 (12-C), 32.00 (3-C), 29.64 (5,6-C), 29.41 (7-C), 29.30 (4-C), 28.64 (9-C) 25.92 (8-C), 22.79 (2-C), 18.70 (13-C), 14.22 (1-C).

Smp: gefunden: 96-98°C

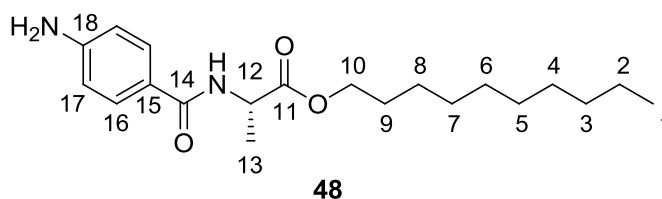
Literatur [Yashima]: 91.7-92.1°C

ORD (*ent*-44) (c = 1.00, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = -34.00$

C₂₀H₃₀N₂O₅ (378.22): gefunden: C 63.43 H 7.921 N 7.448

berechnet: C 63.47 H 7.99 N 7.40

6.4.1.3 *N*-(4-Aminobenzoyl)-L-Alanindecylester **48** und *ent*-**48**



Exp.-Nr.: JMS-140 (**48**), JMS-148 (**48**), **JMS-170** (**48**), JMS-283 (**48**), JMS-KB-02 (*ent*-**48**).

Die beschriebene Vorschrift gilt prinzipiell für beide Enantiomere von **48** gleichermaßen, durch Abgleich der spektroskopischen Daten kann die Identität jeweils bestätigt werden.

Entsprechend der Literatur werden in einem Rundkolben 19.90 g *N*-(4-Nitrobenzoyl)-L-Alanindecylester (52.58 mmol, 1.0 Äq.) **44** in 315 mL einer 2:1 Mischung von Methanol und THF gelöst.^[90] Auf den Kolben wird ein 3-Wege-Hahn, mit zwei Oliven und angeschlossenem H₂-Ballon, gesetzt und der Kolben einmal evakuiert und mit Argon begast. Anschließend wird die Lösung mit 2.72 g Palladium auf Aktivkohle (10%, 2.56 mmol, 0.05 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wird dreimal bis zum Sprudeln evakuiert und mit Argon belüftet. Abschließend wird einmal zum Sprudeln evakuiert und mit H₂ belüftet. Die Mischung wird für drei Stunden bei RT gerührt und nach dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle (EE/PE = 1:1) über Celite® filtriert. Das LM wird i. Vak. entfernt und es werden 18.25 g (52.38 mmol, 99.6%) *N*-(4-Aminobenzoyl)-L-Alanindecylester **48** als farbloser Feststoff erhalten. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten überein. Nach vergleichbarem Vorgehen werden 20.74 g (54.80 mmol) *N*-(4-Nitrobenzoyl)-D-Alanindecylester *ent*-**44** zu 19.03 g (54.61 mmol, 99.7%) *N*-(4-Aminobenzoyl)-D-Alanindecylester *ent*-**48** umgesetzt.

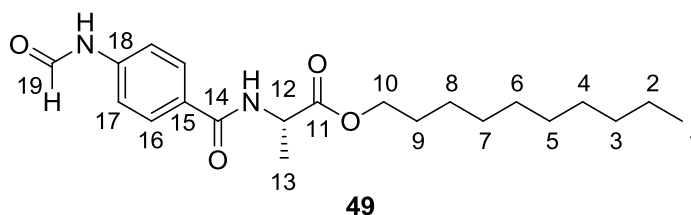
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 7.63 (d, 16-H₂), 6.66 (d, 17-H₂), 6.59 (d, (CO)N-H), 4.76 (dq, 12-H), 4.16 (dt, 10-H₂), 3.97 (s, NH₂), 1.66 (tt, 9-H₂), 1.49 (d, 13-H₃), 1.42-1.23 (bs, 2-8-H₁₄), 0.88 (t, 1-H₃) ppm.

³J_{16,17} = 8.6, ³J_{12,(CO)N-H} = 7.2, ³J_{12,13} = 7.1, ³J_{9,10} = 6.7, ²J_{10,10} = 2.7, ³J_{8,9} = 7.2, ³J_{1,2} = 6.7 Hz.

ORD (*ent*-48) ($c = 1.05$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = -32.48$, $[\alpha]_{589}^{20} = -30.38$, $[\alpha]_{589}^{20} = -35.90$,
 $[\alpha]_{589}^{20} = -67.71$, $[\alpha]_{589}^{20} = -125.43$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$ (348.24): gefunden: C 68.86 H 9.261 N 7.978
 berechnet: C 68.93 H 9.26 N 8.04

6.4.1.4 *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-Alanindecylester **49** und *ent*-**49**



6.4.1.4.1.1 Durch Formylierung mit AFA 50

Exp.-Nr.: JMS-284 (49).

In Abwandlung der Literaturvorschrift werden 16.30 g *N*-(4-Aminobenzoyl)-L-Alanindecylester **48** (46.78 mmol, 1.0 Äq.) in einem 500 mL Rundkolben in 230 mL, über MgSO₄ gelagertem, Ethylacetat gelöst.^[90] Die Lösung wird in einem Eisbad gekühlt und in einer Portion mit 4.21 g Essigsäure-Ameisensäureanhydrid **50** (47.85 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die Mischung wird über Nacht gerührt und auf RT gebracht. Nach dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle (EE/PE = 2:1 + 5% MeOH) wird das LM i. Vak. entfernt und 17.19 g *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-Alanindecylester **49** (45.65 mmol, 97.6%) als farbloser Feststoff erhalten.

ORD (49) (*c* = 1.06, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = 40.85$

Die übrigen spektroskopischen Daten entsprechen denen von *ent*-**49**. Diese sind im nächsten Abschnitt aufgeführt.

6.4.1.4.1.2 Durch Formylierung mit Ameisensäure 51

Exp.-Nr.: JMS-KB-06 (*ent*-49).

Entsprechend der Literaturvorschrift werden 16.62 g *N*-(4-Aminobenzoyl)-D-Alanindecylester *ent*-**48** (47.69 mmol, 1.0 Äq.) in 13.86 g konz. Ameisensäure **51** (301.23 mmol, 6.3 Äq.) in einem verschlossenen Mikrowellengefäß vorgelegt und für 2.5 Stunden auf 60°C erhitzt.^[104] Nach dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle (EE/PE = 1:1) wird die Mischung abgekühlt und mit 100 mL Wasser verdünnt. Es werden 140 mL DCM zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase einmal mit 100 mL Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen werden vereint

und dreimal mit je 75 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden wiederum vereint und je einmal mit 100 mL Wasser und gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die organische Lösung wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das LM i. Vak. entfernt. Es werden 16.69 g *N*-(4-Formamidobenzoyl)-D-Alanindecylester **ent-49** (44.34 mmol, 93%) als farbloser Feststoff erhalten.

$R_F = 0.2$ (EE/PE=1:1)

IR (KBr): = 3303.65 (N-H st. Formamid, N-H st. Amid), 2924.87, 2849.54 (C-H st.), 1743.78 (C=O st. Ester), 1681.04 (C=O st. Formamid), 1629.03 (C=O st. Amid), 1514.35 (N-C=O st. sy.), 1457.87 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 850.44 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta_{anti} = 8.79$ (d, 19-H), 8.26 (d, (HC-19O)N-H), 7.79 (d, 17-H), 7.12 (d, 16-H), 6.81 (d, (C-14O)N-H), 4.76 („qu“, 12-H), 4.17 (m, 10-H₂), 1.66 (tt, 9-H₂), 1.52 (d, 13-H₃), 1.45 – 1.12 (m, 2-8-H₁₄), 0.88 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{19,(\text{HCO})\text{NH}} = 11.2$, $^3J_{16,17} = 8.6$, $^3J_{12,(\text{CO})\text{NH}} = 7.1$, $^3J_{12,13} = 7.1$, $^3J_{8,9} = 6.7$, $^3J_{9,10} = 6.7$, $^3J_{1,2} = 6.7$ Hz.

$\delta_{syn} = 8.40$ (d, 19-H), 7.93 (bs, (HC-19O)N-H), 7.77 (d, 17-H), 7.62 (d, 16-H), 6.81 (d, (C-14O)N-H), 4.76 („qu“, 12-H), 4.17 (m, 10-H₂), 1.66 (tt, 9-H₂), 1.52 (d, 13-H₃), 1.45 – 1.12 (m, 2-8-H₁₄), 0.88 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{19,(\text{HCO})\text{NH}} = 1.7$, $^3J_{16,17} = 8.6$, $^3J_{12,(\text{CO})\text{NH}} = 7.1$, $^3J_{12,13} = 7.1$, $^3J_{8,9} = 6.7$, $^3J_{9,10} = 6.7$, $^3J_{1,2} = 6.7$ Hz.

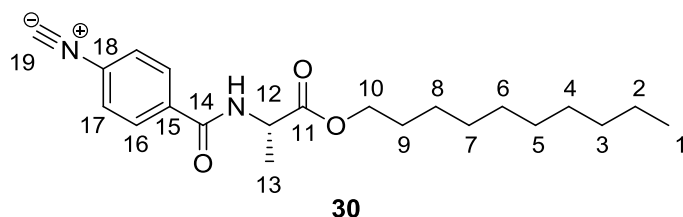
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 173.04$ (11-C), 166.13 (14-C), 159.64 (19-C), 140.72 (18-C), 128.75 (15-C), 128.02 (17-C), 118.19 (16-C), 65.19 (10-C), 48.34 (12-C), 31.56 (3-C), 29.18 (5,6-C), 28.88 (7-C), 28.79 (4-C), 28.25 (9-C), 25.51 (8-C), 22.35 (2-C), 17.89 (13-C), 13.85 (1-C).

ORD (**ent-49**) (c = 1.05, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = -36.36$

C₂₁H₃₂N₂O₄ (376.236): gefunden: C 66.94 H 8.521 N 7.340

berechnet: C 66.99 H 8.57 N 7.44

6.4.1.5 *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-Alanindecylester **30** und *ent*-**30**



Exp.-Nr.: JMS-173 (**30**), JMS-196 (**30**), JMS-236 (**30**), JMS-275 (**30**), JMS-285 (**30**), JMS-286 (**30**), JMS-289 (**30**), JMS-381 (**30**), JMS-382 (**30**), **JMS-409** (**30**), JMS-KB-14 (*ent*-**30**).

Die beschriebene Vorschrift gilt für beide Enantiomere von **44** gleichermaßen, durch Abgleich der spektroskopischen Daten kann die Identität jeweils bestätigt werden.

In Anpassung der Literaturvorschrift werden 3.81 g *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-Alanindecylester **49** (10.12 mmol, 1.0 Äq.) in einem frisch ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt.^[73] Der Kolben wird erneut evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend werden 100 mL abs. DCM zugegeben und die Mischung unter Rühren auf 0°C gekühlt. Zur gekühlten Mischung werden 10.23 g frisch destilliertes TEA (101.13 mmol, 10.0 Äq.) zugegeben und die Mischung für 10 Minuten gerührt um einen Temperatúrausgleich zu gewährleisten. Anschließend werden 3.62 g POCl₃ **56** (23.63 mmol, 2.3 Äq.) in einer Portion mit einer Spritze schnell zugegeben. Nach 140 Minuten wird auf RT erwärmt und weitere 60 Minuten gerührt. Nach 200 Minuten wird die Reaktion abgebrochen, indem 100 mL gesättigte wässrige NaHCO₃-Lösung zugegeben werden. Auf den Reaktionskolben wird ein Blasenzähler gesetzt und das Zweiphasengemisch gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Anschließend werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 30 mL DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen anschließend über MgSO₄ getrocknet. Die Mischung wird über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte filtriert und die stationäre Phase mit 200 mL EE/PE (1:1) nachgespült. Das LM wird i. Vak. entfernt und es werden 3.43 g (9.53 mmol, 94.2%) *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-Alanindecylester **30** als fahlgelber Feststoff mit charakteristischem Geruch erhalten.

Nach vergleichbarem Vorgehen werden 16.05 g (42.63 mmol) *N*-(4-Formamidobenzoyl)-D-Alanindecylester *ent*-**49** zu 12.68 g (35.17 mmol, 82.5%) *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-D-Alanindecylester *ent*-**30** umgesetzt.

$R_F = 0.67$ (EE/PE=1:1)

IR (KBr): $\nu = 3297.20$ (N-H st. Amid), 3086.83 (ar C-H st.), 2956.44 , 2920.44 , 2852.72 (C-H st.), 2130.00 (C \equiv N st.) 1743.31 (C=O st. Ester), 1639.53 (C=O st. Amid), 1547.35 (N-C=O st. sy.), 1464.13 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 851.61 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 7.84$ (d, 16-H₂), 7.43 (d, 17-H₂), 6.84 (d, N-H), 4.75 („qu“, 12-H), 4.19 (dt, 10-H₂), 1.65 (dd, 9-H₂), 1.52 (d, 13-H₃), 1.26 (bs, 2-8-H₁₄), 0.87 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{16,17} = 8.6$, $^3J_{12,13} = 7.1$, $^3J_{12,NH} = 7.0$, $^3J_{9,10} = 6.7$, $^2J_{10,10} = 2.5$, $^3J_{8,9} = 7.1$, $^3J_{1,2} = 6.7$ Hz.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 173.26$ (11-C), 166.86 (14-C), 165.10 (15-C), 134.91 (18-C), 128.51 (16-C), 126.74 (17-C), 66.12 (1-C), 48.89 (12-C), 31.99 (8-C), 29.61 (2-C), 29.40 (6/5-C), 29.30 (4/7-C), 28.64 (19-C), 25.92 (3-C), 22.79 (9-C), 18.75 (13-C), 14.22 (10-C) ppm.

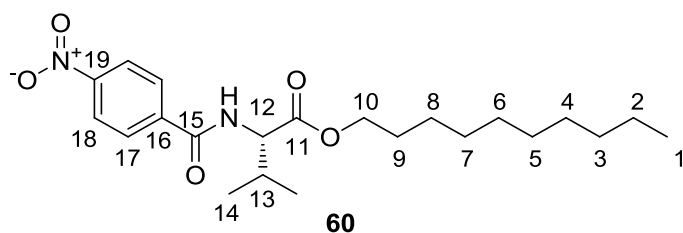
ORD (*ent*-30) ($c = 1.04$, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = -31.98$.

C₂₁H₃₁N₂O₃ (359.233): gefunden: C 70.60 H 8.504 N 7.559

berechnet: C 70.36 H 8.44 N 7.81

6.4.2 *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-valindecylester 57

6.4.2.1 *N*-(4-Nitrobenzoyl)-L-valindecylester 60



Exp.-Nr.: JMS-426, **JMS-419**, JMS-203, JMS-137

In Abwandlung der Literatur werden zunächst 2.69 g L-Valindecylesterammoniumtosylat 106 (6.27 mmol, 1.0 Äq.) in das L-Valindecylesterammoniumchlorid 107 überführt, in dem es zuerst bei RT in einer Mischung aus 100 mL DCM und 150 mL gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung in einem Schotten-Baumann-Reaktor nach S. Dörr, mit aufgesetztem Blasenzühler, bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt wird.^[93a, 132] Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL DCM extrahiert, die organischen Phasen vereint und über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösemittel anschließend i. Vak. entfernt. Der Rückstand in 5 mL Diethylether aufgenommen und diese Lösung mit 8 mL 2M HCl in Diethylether versetzt und über Nacht im Tiefkühler gelagert. Der auskristallisierte Feststoff wird filtriert und i. Vak. getrocknet.

Es werden 1.84 g L-Valindecylesterammoniumchlorid 107 (6.27 mmol, 1.0 Äq.) in einer Mischung aus 50 mL DCM und 50 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung in einem Schotten-Baumann-Reaktor nach S. Dörr, mit aufgesetztem Blasenzühler, vorgelegt und bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt.

Zu dieser Mischung wird über einen Tropftrichter mit Druckausgleich und aufgesetztem Blasenzühler eine Lösung von 1.19 g *p*-Nitrobenzoesäurechlorid 45 (97%, 6.28 mmol, 1.0 Äq.) in 20 mL DCM in einer Portion zugegeben. Es ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Nach Ende der Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 2.5 Stunden gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 30 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet. Die Mischung wird filtriert und das LM i. Vak. entfernt. Es werden 2.54 g (6.04 mmol, 96.3%) an *N*-(4-Nitrobenzoyl)-L-Valindecylester 60 erhalten.

IR (KBr): $\nu = 3323.90$ (N-H st. Amid), 2961.62, 2922.74, 2852.55 (C-H st.), 1739.53 (C=O st. Ester), 1645.52 (NO₂ st. as.), 1529.98 (N-C=O st. sy.), 1468.92 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 1353.25 (NO₂ st. sy.), 867.95 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): $\delta = 8.30$ (d, 18-H₂), 7.97 (d, 17-H₂), 6.73 (d, -NH), 4.77 (dd, 12-H₁), 4.25-4.12 (m, 10-H₂), 2.39-2.20 (m, 13-H₁), 1.78-1.59 (m, 9-H₂), 1.45-1.17 (m, 2-8-H₁₄), 1.03 (d, 14-H₂), 1.00 (d, 14-H₂), 0.88 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{17,18} = 8.5$, $^3J_{12,-NH} = 8.3$, $^3J_{12,13} = 4.6$, $^3J_{13,14} = 6.8$, $^3J_{1,2} = 6.8$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): $\delta = 172.10$ (11-C), 165.53 (15-C), 149.93 (19-C), 139.97 (16-C), 128.41 (17-C), 124.01 (18-C), 66.02 (10-C), 57.91 (12-C), 32.01 (3-C), 31.86 (13-C), 29.64 (6-C), 29.62 (5-C), 29.42 (4-C), 29.30 (7-C), 28.71 (9-C), 26.02 (8-C), 22.80 (2-C), 19.13 (14-C), 18.08 (14-C), 14.22 (1-C) ppm.

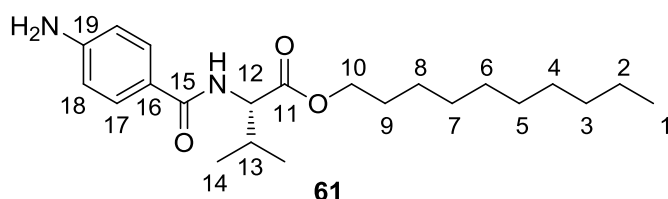
EI-HRMS: C₂₂H₃₄N₂O₅ berechnet: 406.247
 gefunden: 406.246

C₂₂H₃₄N₂O₅ (406.247): gefunden: C 65.03 H 8.405 N 6.820
 berechnet: C 65.00 H 8.43 N 6.89

Smp: 52.0-52.6°C

ORD (c = 0.97, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +77.42$; $[\alpha]_{578}^{20} = +81.30$; $[\alpha]_{546}^{20} = +94.90$; $[\alpha]_{436}^{20} = +184.74$; $[\alpha]_{365}^{20} = t < 25\%$.

6.4.2.2 *N*-(4-Aminobenzoyl)-L-valindecylester **61**



Exp.-Nr.: JMS-421, JMS-206

Anlehnend an die Literaturvorschrift werden in einem Rundkolben 2.45 g *N*-(4-Nitrobenzoyl)-L-Valindecylester **60** (6.02 mmol, 1.0 Äq.) in 35 mL einer 2:1 Mischung von Methanol und THF gelöst.^[90] Auf den Kolben wird ein 3-Wege-Hahn, mit zwei Oliven und angeschlossenen H₂-Ballon, gesetzt und der Kolben einmal evakuiert und mit Argon begast. Anschließend wird die Lösung mit 0.50 g Palladium auf Aktivkohle (10%, 0.47 mmol, 0.08 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wird dreimal bis zum Sprudeln evakuiert und mit Argon begast, abschließend einmal zum Sprudeln evakuiert und mit H₂ begast. Die Mischung wird über Nacht bei RT gerührt und nach dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle über Celite® filtriert. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Es werden 1.97 g (5.22 mmol, 86.8%) *N*-(4-Aminobenzoyl)-L-Valindecylester **61** als farbloser Feststoff erhalten.

IR (KBr): ν = 3443.25 (N-H st), 3330.03 (N-H st. Amid), 2923.30, 2853.59 (C-H st.), 1732.28 (C=O st. Ester), 1632.23 (C=O st. Amid), 1505.54 (N-C=O st. sy.), 1463.46 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 851.30 (CH δ oop ar CC γ mono) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 7.61 (d, 17-H₂), 6.64 (d, 18-H₂), 6.51 (d, (CO)NH), 4.75 (dd, 12-H₁), 4.19-4.08 (m, 10-H₂), 4.03 (bs, NH₂), 2.24 ("pd" ttd, 13-H₁), 1.71-1.58 (m, 9-H₂), 1.41-1.18 (m, 2-8-H₁₄), 0.99 (d, 4-H₃), 0.96 (d, 4-H₃), 0.87 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{17,18}$ = 8.4, $^3J_{12,(CO)NH}$ = 8.6, $^3J_{12,13}$ = 4.8, $^3J_{13,14}$ = 6.9, $^3J_{1,2}$ = 6.9 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 172.63 (11-C), 167.10 (15-C), 149.91 (19-C), 128.90 (17-C), 123.72 (16-C), 114.25 (18-C), 65.51 (10-C), 57.40 (12-C), 31.95 (3-C),

31.82 (13-C), 29.57 (5-C) , 29.55 (6-C), 29.35 (4-C), 29.24 (7-C), 28.66 (9-C), 25.96 (8-C), 22.74 (2-C), 19.10 (14-C), 18.06 (14-C), 14.17 (1-C) ppm.

EI-HRMS: $C_{22}H_{36}N_2O_3$ berechnet: 376.273

 gefunden: 376.270

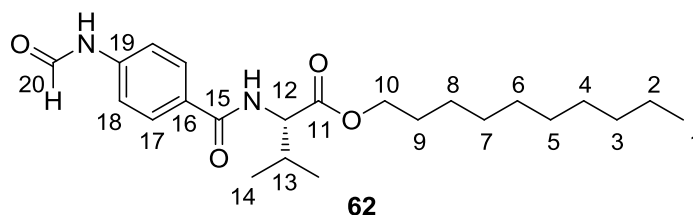
$C_{22}H_{36}N_2O_3$ (376.273): gefunden: C 69.96 H 9.370 N 7.228

 berechnet: C 70.18 H 9.64 N 7.44

Smp: 135.0-135.5°C (UR)

ORD (c = 1.00, $CHCl_3$): $[\alpha]_{589}^{20} = +42.40$; $[\alpha]_{578}^{20} = +44.40$; $[\alpha]_{546}^{20} = +51.30$; $[\alpha]_{436}^{20} = +96.00$; $[\alpha]_{365}^{20} = +176.2$.

6.4.2.3 *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-valindecylester **62**



Exp.-Nr.: JMS-208

In Abwandlung der Literaturvorschrift werden 13.99 g *N*-(4-Aminobenzoyl)-L-Valindecylester **61** (37.15 mmol, 1.0 Äq.) in einem Rundkolben, mit aufgesetztem Y-Stück mit Schliffhahn, zunächst evakuiert und mit Argon belüftet.^[90] Der Feststoff wird in 50 mL abs. DCM gelöst und die Lösung in einem Eisbad gekühlt und in einer Portion mit 10.15 g Essigsäure-Ameisensäureanhydrid **50** (115.26 mmol, 3.1 Äq.) versetzt. Die Mischung wird auf RT gebracht. Nach einer Stunde beginnt ein farbloser Feststoff auszufallen. Nach drei Stunden und 50 Minuten, ab Zugabe des Anhydrids, wird das Lösemittel i. Vak. entfernt. Nach einer Lagerzeit von drei Jahren und 46 Tagen wird der Feststoff in einer Mischung aus DCM und Aceton aufgenommen und das Lösemittel i. Vak. entfernt. Es werden 13.91 g *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-Valindecylester **62** (34.39 mmol, 93%) als farbloser Feststoff erhalten.

IR (KBr): ν = 3306.07 (N-H st. Amid), 2955.96, 2921.28, 2852.62 (C-H st.), 1743.87 (C=O st. Ester), 1679.72 (C=O st. Formamid), 1634.61 (C=O st. Amid), 1517.93 (N-C=O st. sy.), 1465.95 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 837.58 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ_{anti} = 8.80 (d, 20-H), 8.09 (d, -(CHO)NH), 7.81 (d, 18-H₂), 7.14 (d, 17-H₂), 6.68 (bs, -NH), 4.77-4.71 (m, 12-H₁), 4.24-4.09 (m, 10-H₂), 2.35-2.21 (m, 13-H₁), 1.71-1.60 (m, 9-H₂), 1.40-1.19 (m, 2-8-H₁₄), 1.01 (d, 14-H₃), 0.99 (d, 14-H₃), 0.87 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{20,-(CHO)NH}$ = 11.2, $^3J_{17,18}$ = 8.3, $^3J_{13,14}$ = 6.9, $^3J_{1,2}$ = 6.9 Hz.

$\delta_{\text{syn}} = 8.41$ (d, 20-H), 7.74 (bs, -(CHO)NH), 7.77 (d, 18-H₂), 7.63 (d, 17-H₂), 6.68 (bs, -NH), 4.77-4.71 (m, 12-H₁), 4.24-4.09 (m, 10-H₂), 2.35-2.21 (m, 13-H₁), 1.71-1.60 (m, 9-H₂), 1.40-1.19 (m, 2-8-H₁₄), 1.01 (d, 14-H₃), 0.99 (d, 14-H₃), 0.87 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{20, \text{-(CHO)NH}} = 2.3$, $^3J_{17,18} = 8.3$, $^3J_{13,14} = 6.9$, $^3J_{1,2} = 6.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta_{\text{anti}} = 172.46$ (11-C), 166.82 (15-C), 161.91 (20-C), 140.30 (19-C), 130.74 (16-C), 129.09 (18-C), 119.62 (17-C), 65.80 (10-C), 57.74 (12-C), 32.00 (3-C), 31.81 (13-C), 29.62 (6-C), 29.45 (5-C), 29.41 (4-C), 29.30 (8-C), 28.70 (9-C), 26.01 (8-C), 22.79 (2-C), 19.16 (14-C), 18.13 (14-C), 14.22 (C-1) ppm.

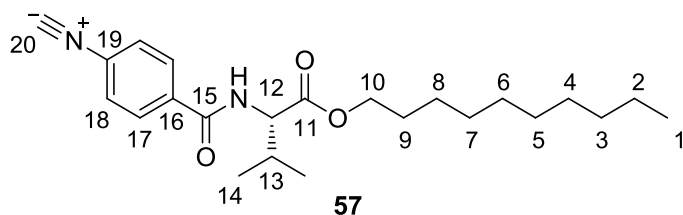
$\delta_{\text{syn}} = 172.46$ (11-C), 166.44 (15-C), 159.31 (20-C), 140.08 (19-C), 130.14 (16-C), 128.35 (18-C), 117.84 (17-C), 65.80 (10-C), 57.74 (12-C), 32.00 (3-C), 31.81 (13-C), 29.62 (6-C), 29.45 (5-C), 29.41 (4-C), 29.30 (8-C), 28.70 (9-C), 26.01 (8-C), 22.79 (2-C), 19.16 (14-C), 18.13 (14-C), 14.22 (C-1) ppm.

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ (404.27): gefunden: C 68.06 H 8.737 N 6.939
berechnet: C 68.29 H 8.97 N 6.92

Smp: 114.0-114.5°C (UR)

ORD ($c = 1.00$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +43.32$; $[\alpha]_{578}^{20} = +45.10$; $[\alpha]_{546}^{20} = +52.40$; $[\alpha]_{436}^{20} = +99.50$; $[\alpha]_{365}^{20} = +183.92$.

6.4.2.4 *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-valindecylester **57**



Exp.-Nr.: JMS-416

In Anpassung der Literatur werden 4.09 g *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-Valindecylester **62** (10.11 mmol, 1.0 Äq.) in einem frisch ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt.^[73] Der Kolben wird erneut evakuiert und mit Argon begast. Anschließend werden 100 mL abs. DCM zugegeben und die Mischung unter Rühren auf 0°C gekühlt. Zur gekühlten Mischung werden 11.12 g frisch destilliertes TEA (109.91 mmol, 10.9 Äq.) zugegeben und die Mischung für 10 Minuten gerührt, um einen Temperatúrausgleich zu gewährleisten. Anschließend werden 4.67 g POCl₃ **56** (30.47 mmol, 3.0 Äq.) in einer Portion mit einer Spritze schnell zu gegeben. Nach 110 Minuten wird die Reaktion dünnschichtchromatographisch (EE/PE = 1:1) kontrolliert, die Mischung auf RT erwärmt und weitere 40 Minuten gerührt. Nach 150 Minuten wird die Reaktion abgebrochen, indem 100 mL gesättigte wässrige NaHCO₃-Lösung zugegeben werden. Auf den Reaktionskolben wird ein Blasenähler gesetzt und das Zweiphasengemisch gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Anschließend werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 30 mL DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Mischung wird über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte filtriert und die stationäre Phase mit 350 mL Diethylether nachgespült. Das LM wird i. Vak. entfernt und es werden 3.58 g (9.26 mmol, 92%) eines dunkelgrünen Öls mit charakteristischem Geruch erhalten. Über Nacht erstarrt das Öl zu einem dunkelgrünen Feststoff.

IR (KBr): ν = 3329.88 (N-H st. Amid), 2921.14, 2852.79 (C-H st.), 2131.58 (C≡N st.) 1730.20 (C=O st. Ester), 1639.30 (C=O st. Amid), 1542.06 (N-C=O st. sy.), 851.40 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 7.84 (d, 17-H₂), 7.44 (d, 18-H₂), 6.67 (d, N-H), 4.74 (dd, 12-H), 4.16 („td“, 10-H₂), 2.28 („qud“ h, 13-H), 1.66 (m, 9-H₂), 1.44-1.18 (m, 2-8-H₁₄), 1.01 (d, 14-H₃), 0.98 (d, 14-H₃), 0.87 (t, 1-H₃) ppm.

³J_{17,18} = 8.6, ³J_{12,NH} = 8.5, ³J_{12,13} = 4.7, ³J_{9,10} = 6.7, ²J_{10,10} = 4.1, ³J_{13,14} = 6.9, ³J_{1,2} = 6.9 Hz.

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 172.19 (11-C), 166.93 (15-C), 165.65 (19-C), 135.18 (16-C), 128.52 (17-C), 126.78 (18-C), 65.90 (10-C), 57.78 (12-C), 31.99 (3-C), 31.80 (13-C), 29.60 (5-C), 29.60 (6-C), 29.39 (4-C), 29.28 (7-C), 28.68 (9-C), 25.99 (8-C), 22.78 (2-C), 19.11 (14-C), 18.06 (14-C), 14.21 (1-C) ppm.

EI-HRMS: C₂₃H₃₄N₂O₃ berechnet: 386.257
 gefunden: 386.259

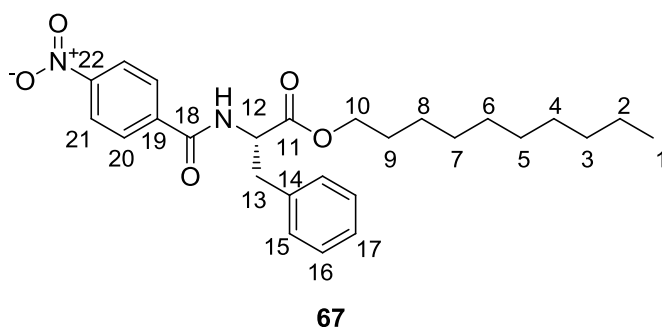
C₂₃H₃₄N₂O₃ (386.26): gefunden: C 71.16 H 8.735 N 7.188
 berechnet: C 71.47 H 8.87 N 7.52

Smp: 34.5°C

ORD (c = 1.10, CH₂Cl₂): [α]₅₈₉²⁰ = -0.09 (Tr<5%); [α]₅₇₈²⁰ = -11.82 (Tr~15%); [α]₅₄₆²⁰ = -19.10 (Tr~20%); [α]₄₃₆²⁰ = -20.19 (Tr~5%); [α]₃₆₅²⁰ = -20.65 (Tr~2.5%).

6.4.3 *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-phenylalanindecylester 64

6.4.3.1 *N*-(4-Nitrobenzoyl)-L-phenylalanindecylester 67



Exp.-Nr.: JMS-377, JMS-420

In Abwandlung der Literatur werden 1.23 g L-Phenylalanindecylester-ammoniumchlorid **108** (3.60 mmol, 1.0 Äq.) in einer 1:1 Mischung aus 30 mL DCM und 30 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung in einem Schotten-Baumann-Reaktor nach S. Dörr, mit aufgesetztem Blasenzüßler, vorgelegt und bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt.^[93a, 132] Nach Ende der Gasentwicklung wird der pH-Wert der wässrigen Phase zu 8-9 kontrolliert.

Zur Reaktionsmischung wird über einen Tropftrichter, mit Druckausgleich und aufgesetztem Blasenzüßler, eine Lösung von 0.70 g *p*-Nitrobenzoesäurechlorid **45** (98%, 3.69 mmol, 1.0 Äq.) in 10 mL DCM in einer Portion zugegeben. Nach Ende der Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 150 Minuten gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 20 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet. Es wird filtriert und das LM i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus Aceton und anschließend aus Diethylether umkristallisiert. Es werden 1.03 g *N*-(4-Nitrobenzoyl)-L-Phenylalanindecylester **67** (2.26 mmol, 63%) als farbloser Feststoff erhalten.

IR (KBr): ν = 3296.93 (N-H st. Amid), 3030.43 (ar C-H st.), 2925.99, 2850.84 (C-H st.), 1739.88 (C=O st. Ester), 1645.68 (NO₂ st. as.), 1520.84 (N-C=O st. sy.), 1442.67 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 1350.50 (NO₂ st. sy.), 867.95 (CH δ oop ar CC γ p-di), 844.09 (CH δ oop ar CC γ mono) cm⁻¹.

R_F = 0.48 (PE/EE 1:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 8.26 (d, 21-H₂), 7.86 (d, 20-H₂), 7.31-7.26 (m, 16-H₂, 17-H₁), 7.14-7.12 (m, 15-H₂), 6.67 (d, -NH), 5.06 (dt, 12-H₁), 4.21-4.12 (m, 10-H₂), 3.31 (dd, 13-H₁), 3.24 (dd, 13-H₁), 1.65 („qu“, 9-H₂), 1.48-1.12 (m, 2-8-H₁₄), 0.88(t, 1-H₃) ppm.

³J_{20,21} = 8.8, ³J_{12,NH} = 7.5, ³J_{12,13} = 5.8, ²J_{13,13} = 13.8 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 171.54 (11-C), 164.92 (18-C), 149.92 (22-C), 139.65 (19-C), 135.72 (14-C), 129.44 (15-C), 128.82 (16-C), 128.33 (20-C), 127.49 (17-C), 123.99 (21-C), 66.26 (10-C), 53.92 (12-C), 37.97 (13-C), 32.01 (3-C), 29.65 (6-C), 29.62 (5-C), 29.43 (4-C), 29.33 (7-C), 28.63 (9-C), 26.00 (8-C), 22.80 (2-C), 14.22 (C-1) ppm.

EI-HRMS: C₂₆H₃₄N₂O₅ berechnet: 454.247

 gefunden: 454.250

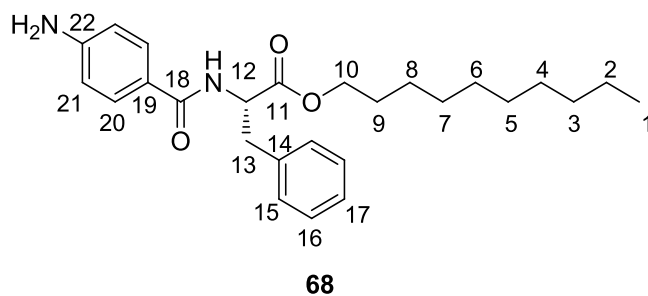
C₂₆H₃₄N₂O₅ (454.559): gefunden: C 68.39 H 7.368 N 6.004

 berechnet: C 68.70 H 7.54 N 6.16

Smp: 73.5-75.5°C (UR)

ORD (c = 0.97, CHCl₃): [α]₅₈₉²⁰ = +77.42; [α]₅₇₈²⁰ = +81.30; [α]₅₄₆²⁰ = +94.90;
[α]₄₃₆²⁰ = +184.74; [α]₃₆₅²⁰ = t < 25%.

6.4.3.2 *N*-(4-Aminobenzoyl)-L-phenylalanindecylester **68**



Exp.-Nr.: JMS-378, JMS-425

Der Literaturvorschrift entsprechend werden 3.50 g *N*-(4-Nitrobenzoyl)-L-Phenylalanindecylester **67** (7.69 mmol, 1.0 Äq.) in einem Rundkolben in 125 mL einer 4:3 Mischung von Methanol und THF gelöst.^[90] Auf den Kolben wird ein 3-Wege-Hahn, mit zwei Oliven und angeschlossenem H₂-Ballon, gesetzt und der Kolben einmal evakuiert und mit Argon begast. Anschließend wird die Lösung mit 0.34 g Palladium auf Aktivkohle (10%, 0.32 mmol, 0.04 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wird dreimal bis zum Sprudeln evakuiert und mit Argon begast, abschließend einmal zum Sprudeln evakuiert und mit H₂ begast. Die Mischung wird über Nacht bei RT gerührt und nach dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle über Celite® filtriert. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt. Es werden 3.21 g (7.55 mmol, 98.2%) *N*-(4-Aminobenzoyl)-L-Phenylalanindecylester **68** als farbloser Feststoff erhalten.

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den publizierten.

IR (KBr): ν = 3445.91 (N-H st), 3332.06 (N-H st. Amid), 2922.04, 2853.34 (C-H st.), 1730.67 (C=O st. Ester), 1633.65 (C=O st. Amid), 1505.84 (N-C=O st. sy.), 846.60 (CH δ oop ar CC γ mono) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.56 (d, 20-H₂), 7.34-7.09 (m, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₁), 6.63 (d, 21-H₂), 6.47 (d, (CO)N-H), 5.06 (dt, 12-H₁), 4.17-4.07 (m, 10-H₂), 3.90 (bs, NH₂), 3.30-3.13 (m, 13-H₂), 1.61 („qu“, 9-H₂), 1.37-1.21 (m, 2-8-H₁₄), 0.89 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{20,21} = 8.2$, $^3J_{12,NH} = 7.6$, $^3J_{12,13} = 5.7$ Hz.

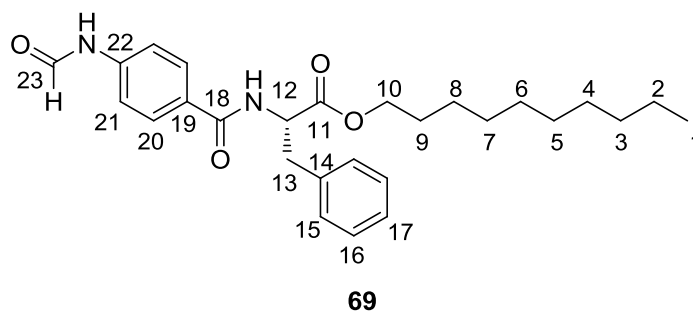
EI-HRMS: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$ berechnet: 424.273
 gefunden: 424.271

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 0.2 \text{CH}_3\text{OH}$ (424.576): gefunden: C 72.93 H 8.319 N 6.529
 berechnet: C 72.88 H 8.62 N 6.46

Smp: 140.0°C.

ORD (c = 1.07, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +73.90$; $[\alpha]_{578}^{20} = +78.50$; $[\alpha]_{546}^{20} = +91.30$;
 $[\alpha]_{436}^{20} = t < 25\%$; $[\alpha]_{365}^{20} = t < 25\%$.

6.4.3.3 *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-phenylalanindecylester **69**



Exp.-Nr.: JMS-379

In Abwandlung der Literaturvorschrift werden 3.21 g *N*-(4-Aminobenzoyl)-L-Phenylalanindecylester **68** (7.56 mmol, 1.0 Äq.) in einem Rundkolben, mit aufgesetztem Y-Stück mit Schliffhahn, zunächst evakuiert und mit Argon belüftet.^[90] Der Feststoff wird in 50 mL abs. THF gelöst, die Lösung in einem Eisbad gekühlt und in einer Portion mit 2.26 g Essigsäure-Ameisensäureanhydrid **50** (25.66 mmol, 3.4 Äq.) versetzt. Die Mischung wird auf RT gebracht und über Nacht gerührt. Nach dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle (EE/PE = 1:1) wird aufgearbeitet. Das Lösemittel i. Vak. entfernt. Nach einer Lagerzeit von 38 Tagen werden 3.41 g *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-Phenylalanindecylester **69** (7.54 mmol, 99.8%) als farbloser, geruchsfreier Feststoff erhalten.

IR (KBr): ν = 3329.25 (N-H st. Amid), 2953.52, 2922.41, 2852.09 (C-H st.), 1733.88 (C=O st. Ester), 1683.95 (C=O st. Formamid), 1634.06 (C=O st. Amid), 1513.92 (N-C=O st. sy.), 837.70 (CH δ oop ar CC γ mono) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ_{anti} = 8.78 (d, 23-H), 8.19 (d, -(CHO)NH), 7.80-7.51 (m, 21-H₂, 20-H₂), 7.36-7.22 (m, 16-H₂, 17-H), 7.16-7.07 (m, 15-H₂), 6.60 (d, -NH), 5.15-4.96 (m, 12-H), 4.24-4.03 (m, 10-H₂), 3.36-3.14 (m, 13-H₂), 1.74-1.52 (m, 9-H₂), 1.43-1.14 (m, 2-8-H₁₄), 0.88 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{23,(\text{COH})\text{NH}}$ = 11.2, $^3J_{12,-\text{NH}}$ = 7.5, $^3J_{1,2}$ = 6.8 Hz.

δ_{syn} = 8.38 (d, 23-H), 7.80-7.51 (m, 21-H₂, 20-H₂), 7.36-7.22 (m, 16-H₂, 17-H), 7.16-7.07 (m, 15-H₂, -(CHO)NH), 6.60 (d, -NH), 5.15-4.96 (m, 12-H), 4.24-4.03 (m,

10-H₂), 3.36-3.14 (m, 13-H₂), 1.74-1.52 (m, 9-H₂), 1.43-1.14 (m, 2-8-H₁₄), 0.88 (t, 1-H₃) ppm.

$^3J_{23,-(\text{COH})\text{NH}} = 1.5$, $^3J_{12,-\text{NH}} = 7.5$, $^3J_{1,2} = 6.8$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): $\delta_{\text{anti}} = 171.91$ (11-C), 166.20 (18-C), 161.87 (23-C), 140.20 (22-C), 135.96 (14-C), 129.48, 129.04, 128.74, 128.33, 127.34, 119.55, 117.79 (21-C, 20-C, 19-C, 16-C, 15-C, 17-C), 66.04 (10-C), 53.74 (12-C), 38.12 (13-C), 32.02 (3-C), 29.66 (6-C), 29.63 (5-C), 29.44 (7-C), 29.34 (4-C), 28.61 (9-C), 25.99 (8-C), 22.82 (2-C), 14.26 (1-C) ppm.

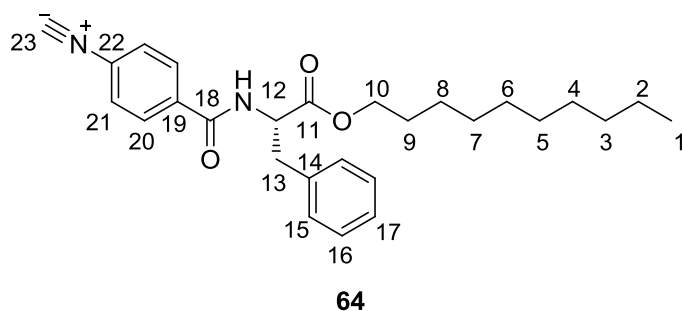
$\delta_{\text{syn}} = 171.91$ (11-C), 165.88 (18-C), 159.15 (23-C), 140.02 (22-C), 135.96 (14-C), 129.48, 129.04, 128.74, 128.33, 127.34, 119.55, 117.79 (21-C, 20-C, 19-C, 16-C, 15-C, 17-C), 66.04 (10-C), 53.74 (12-C), 38.12 (13-C), 32.02 (3-C), 29.66 (6-C), 29.63 (5-C), 29.44 (7-C), 29.34 (4-C), 28.61 (9-C), 25.99 (8-C), 22.82 (2-C), 14.26 (1-C) ppm.

EI-HRMS: C₂₇H₃₆N₂O₄ berechnet: 452.268
 gefunden: 452.266

Smp: 146.1°C

ORD (c = 1.00, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = + 69.54$; $[\alpha]_{578}^{20} = + 73.04$; $[\alpha]_{546}^{20} = + 84.68$; $[\alpha]_{436}^{20} = + 163.43$; $[\alpha]_{365}^{20} = + 308.05$.

6.4.3.4 *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-phenylalanindecylester **64**



Exp.-Nr.: JMS-380

In Anpassung der Literatur werden 3.41 g *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-Phenylalanindecylester **69** (7.54 mmol, 1.0 Äq.) in einem Rundkolben vorgelegt.^[73] Auf den Kolben wird ein Y-Stück mit Schliffhahn aufgesetzt und der Kolben evakuiert und mit Argon begast. Anschließend werden 55 mL abs. DCM zugegeben und die Mischung unter Rühren auf 0°C gekühlt. Zur gekühlten Mischung werden 5.85 g frisch destilliertes TEA (57.77 mmol, 7.7 Äq.) zugegeben und die Mischung für 10 Minuten gerührt um einen Temperatúrausgleich zu gewährleisten. Anschließend werden 2.88 g POCl₃ **56** (18.78 mmol, 2.5 Äq.) mit einer Spritze in einer Portion zu gegeben. Nach 40 Minuten wird die Reaktion auf RT erwärmt und über Nacht bei RT gerührt. Nach 16 Stunden und 50 Minuten wird die Reaktion abgebrochen, indem die Reaktionsmischung über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte filtriert wird. Die Lösung wird mit Petrolether überschichtet und der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert. Das LM wird fraktioniert i. Vak. entfernt und nach der Destillation des PE die verbleibende Lösung von einem entstandenen dunkelbraunen zähflüssigen Rückstand dekantiert. Aus der klaren Lösung wird das LM i. Vak. entfernt und 1.39 g *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-Phenylalanindecylester **64** (3.19 mmol, 42.3%) als farbloser Feststoff erhalten.

IR (KBr): ν = 3295.96 (N-H st. Amid), 3075.85 (ar C-H st.), 2957.70, 2925.18, 2853.69 (C-H st.), 2127.85 (C≡N st.) 1744.82 (C=O st. Ester), 1644.69 (C=O st. Amid), 1524.83 (N-C=O st. sy.), 1455.41 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 869.71 (CH δ oop ar CC γ p-di), 855.87 (CH δ oop ar CC γ mono) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 7.72 (d, 20-H₂), 7.39 (d, 21-H₂), 7.30-7.19 (m, 16-H₂, 17-H₁), 7.14-7.06 (m, 15-H₂), 6.58 (d, -NH), 5.04 (dt, 12-H₁), 4.37-3.93 (m, 10-H₂), 3.23 ("qd" ddd, 13-H₂), 1.69-1.52 (m, 9-H₂), 1.41-1.11 (m, 2-8-H₁₄), 0.86 (t, 1-H₃) ppm.

³J_{20,21} = 8.5, ³J_{12,NH} = 7.4, ³J_{12,13} = 5.8, ³J_{13,14} = 13.9, ³J_{1,2} = 6.8 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 171.65 (11-C), 166.98 (22-C), 165.18 (18-C), 135.82 (14-C), 134.92 (19-C), 129.44 (16-C), 128.76, 128.45, 126.79 (15-C, 20-C, 21-C), 127.40 (17-C), 66.16 (10-C), 53.84 (12-C), 38.01 (13-C), 32.00 (3-C), 29.64 (6-C), 29.61 (5-C), 29.42 (7-C), 29.32 (4-C), 28.61 (9-C), 25.98 (8-C), 22.79 (2-C), 14.22 (1-C) ppm.

EI-HRMS: C₂₇H₃₄N₂O₃ berechnet: 434.257
 gefunden: 434.258

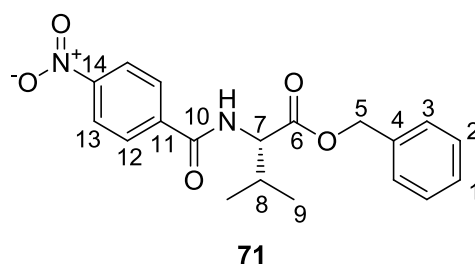
C₂₇H₃₄N₂O₃ (434.571): gefunden: C 74.54 H 7.731 N 6.359
 berechnet: C 74.64 H 7.89 N 6.45

Smp: 75.0°C

ORD (c = 1.00, CHCl₃): [α]₅₈₉²⁰ = + 36.30; [α]₅₇₈²⁰ = + 38.30; [α]₅₄₆²⁰ = + 44.80; [α]₄₃₆²⁰ = + 88.00; [α]₃₆₅²⁰ = t < 25%.

6.4.4 *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-valinbenzylester 70

6.4.4.1 *N*-(4-Nitrobenzoyl)-L-valinbenzylester 71



Exp.-Nr.: JMS-149, JMS-176, **JMS-179**, JMS-ATPR

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[93a] werden 7.30 g (19.22 mmol, 1.0 Äq.) des Ammoniumtosylats 72 in einem Schotten-Baumann-Reaktor nach S. Dörr in 100 mL Dichlormethan vorgelegt. Anschließend werden 225 mL gesättigte wässrige NaHCO₃-Lösung zugegeben, ein Blasenähler aufgesetzt und die Mischung für ca. 20 Minuten gerührt. Der pH-Wert der wässrigen Phase wird kontrolliert und liegt bei 9. Es werden 3.64 g (19.22 mmol, 1.0 Äq.) an *p*-Nitrobenzoylchlorid 45 gelöst in 100 mL Dichlormethan durch einen Tropftrichter mit Druckausgleich und aufgesetztem Blasenähler über 15 Minuten zur Reaktionsmischung zugegeben. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist wird der pH-Wert der wässrigen Phase kontrolliert, auf pH = 7 festgestellt und 50 mL gesättigte wässrige NaHCO₃-Lösung zugegeben. Es wird für 20 Minuten gerührt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und aus der Lösung das Lösemittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Es werden 6.83 g (19.17 mmol, 99.7%) des Nitrobenzoylamids 71 erhalten.

IR (KBr): ν = 3305.25 (N-H st. Amid), 3060.12 (aryl C-H st.), 2972.86 (C-H st.), 1743.14 ((C=O) st. Ester), 1647.00 (NO₂ st. as.), 1517.09 ((N-C=O) st. sy.), 1466.25 (CH₃ δ as. und CH₂ δ as.), 1342.74 (NO₂, st. sy.), 867.52 (CH δ oop aryl CC γ para-di), 754.37 (CH δ oop aryl CC γ mono) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 8.27 (d, 13-H₂), 7.94 (d, 12-H₂), 7.55-7.28 (m, 1-H, 2-H₂, 3-H₂), 6.72 (d, N-H), 5.22 (dt, 5-H₂), 4.83 (dd, 7-H), 2.32 (qqd, 8-H), 1.00 (d, 9-H₃), 0.96 (d, 9-H₃) ppm.

$^3J_{12,13} = 8.9$, $^3J_{7,NH} = 8.5$, $^2J_{5,5} = 12.1$, $^4J_{3,5} = 9.7$, $^3J_{7,8} = 4.7$, $^3J_{8,9} = 6.9$ Hz.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 171.84$ (C-6), 165.61 (C-10), 149.89 (C-14), 139.87 (C-11), 135.20 (C-4), 128.80 (C-2), 128.76 (C-1), 128.58 (C-12), 128.40 (C-3), 123.96 (C-13), 67.57 (C-5), 57.88 (C-7), 31.77 (C-8), 19.13 (C-9), 17.95 (C-9) ppm.

EI-HRMS: $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ berechnet: 356.137

 gefunden: 356.137

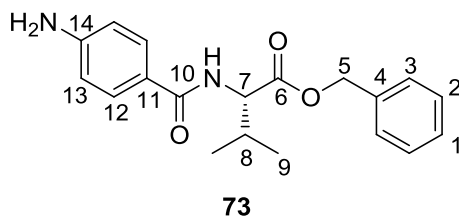
$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ (356.140): gefunden: C 64.13 H 5.628 N 7.809

 berechnet: C 64.04 H 5.66 N 7.86

Smp: 110.0-111.0°C (UR)

ORD ($c = 1.04$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = + 0.38$; $[\alpha]_{578}^{20} = + 0.38$; $[\alpha]_{546}^{20} = + 0.87$; $[\alpha]_{436}^{20} = + 1.83$; $[\alpha]_{365}^{20} = t < 30\%$.

6.4.4.2 *N*-(4-Aminobenzoyl)-L-valinbenzylester **73** durch Reduktion von
N-(4-Nitrobenzoyl)-L-valinbenzylester **71** mit Zinn-(II)-Chlorid



Exp.-Nr.: JMS-180, **JMS-184**, JMS-246

Entsprechend der Literaturvorschrift werden in einem trockenen 100 mL Zweihalskolben mit Innenthermometer und aufgesetztem Rückflusskühler mit Dreiwegehahn 8.00 g *N*-(4-Nitrobenzoyl)-L-Valinbenzylester **71** (22.47 mmol 1.0 Äq.) mit 22.40 g SnCl₂ (118.11 mmol, 5.3 Äq.) in 44 mL Ethylacetat bei RT vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird anschließend dreimal evakuiert und mit Argon belüftet.

Die Mischung wird für 90 Minuten zum Rückfluss erhitzt, anschließend abgekühlt und die Reaktionsmischung auf Eis gegeben. Der pH-Wert der wässrigen Phase wird mittels gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung auf 9 eingestellt und die Mischung erneut für 15 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Es wird abgekühlt und anschließend lauwarm filtriert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 mL EE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das LM i. Vak. entfernt. Es werden 7.02 g (21.51 mmol, 95.7%) des Amins **73** als reinweißer Feststoff erhalten.

IR (KBr): ν = 3441.75 (N-H st.), 3322.13 (N-H st. Amid), 3058.82 (ar C-H st.), 2988.11 (C-H st.), 1744.51 ((C=O) st. Ester), 1633.34 (C=O st. Amid), 1603.42 (NH₂ δ), 1505.26 (N-C=O st. sy.), 1461.33 (CH₃ δ as. und CH₂ δ as.), 848.38 (CH δ oop aryl CC γ para-di), 774.08 (CH δ oop aryl CC γ mono) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 7.63 (d, 12-H₂), 7.50-7.21 (m, 1-H, 2-H₂, 3-H₂), 6.65 (d, 13-H₂), 6.50 (d, N-H), 5.19 (dt, 5-H₂), 4.81 (dd, 7-H), 3.90 (bs, N-H₂), 2.26 (qqd, 8-H), 0.97 (d, 9-H₃), 0.93 (d, 9-H₃) ppm.

³J_{12,13} = 8.7, ³J_{7,NH} = 8.6, ²J_{5,5} = 12.2, ⁴J_{3,5} = 9.3, ³J_{7,8} = 4.8, ³J_{8,9} = 6.8 Hz.

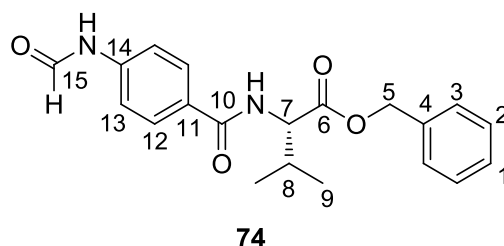
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300K): δ = 172.50 (C-6), 167.14 (C-10), 149.95 (C-14), 135.51 (C-4), 128.99 (C-12), 128.74 (C-2), 128.54 (C-1), 128.50 (C-3), 123.77 (C-11), 114.25 (C-13), 67.18 (C-5), 57.35 (C-7), 31.86 (C-8), 19.17 (C-9), 17.97 (C-9) ppm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (326.39) *0.6 H_2O : gefunden: C 67.76 H 6.827 N 8.338
berechnet: C 67.68 H 6.93 N 8.31

Smp: 125.5-127.5°C (UR)

ORD (c = 1.01, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = + 35.25$; $[\alpha]_{578}^{20} = + 37.62$; $[\alpha]_{546}^{20} = + 43.76$; $[\alpha]_{436}^{20} = + 86.14$; $[\alpha]_{365}^{20} = + 168.02$.

6.4.4.3 *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-valinbenzylester **74**



Exp.-Nr.: JMS-218

Das gemischte Anhydrid **50** wird der publizierten Methode folgend vorbereitet.^[103b] Entsprechend der Arbeitskreisvorschrift werden 2.59 g (8.69 mmol, 1.0 Äq) des Amins **73** in einem frisch ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgas vorgelegt und in 50 mL abs. Dichlormethan gelöst.

Die gelbe Lösung wird auf 0°C gekühlt und anschließend werden 1.14 g (12.96 mmol, 1.5 Äq) gemischtes Anhydrid **50** in einer Portion mittels Spritze zu gegeben. Es wird weiter gerührt und die Reaktionsmischung langsam auf RT gebracht. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt und das Produkt **74** als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute mit charakteristischem Essiggeruch erhalten.

IR (KBr): $\nu = 3308.07$ (N-H st. Amid, Formamid), 3039.94 (ar C-H st.), 2960.03 (C-H st.), 1744.81 ((C=O) st. Ester), 1681.94 (C=O st. Formamid), 1633.90 (C=O st. Amid), 1515.96 (N-C=O st. sy.), 883.19 (CH δ oop aryl CC γ para-di), 763.81 (CH δ oop aryl CC γ mono) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta_{\text{anti}} = 9.65$ (d, 15-H), 8.71 (d, (CHO)N-H), $7.73\text{--}7.64$ (m, 13- H_2), $7.31\text{--}7.19$ (m, 1-H, 2- H_2 , 3- H_2), $7.08\text{--}7.02$ (m, 12- H_2), 6.89 (d, (C-10O)N-H), 5.08 (dt, 5- H_2), 4.63 (dd, 7-H), $2.28\text{--}2.07$ (m, 8-H), 0.86 (t, 9- H_6) ppm.

$^3J_{15,(\text{CHO})\text{NH}} = 11.2$, $^3J_{5,3} = 12.2$, $^2J_{5,5} = 9.5$, $^3J_{7,8} = 5.3$, $^3J_{7,(\text{CHO})\text{NH}} = 8.5$, $^3J_{8,9} = 7.0$ Hz.

$\delta_{\text{syn}} = 9.49$ (bs, 15-H), 8.24 (d, (CHO)N-H), $7.73\text{--}7.64$ (m, 13- H_2), $7.62\text{--}7.54$ (m, 12- H_2), $7.31\text{--}7.19$ (m, 1-H, 2- H_2 , 3- H_2), 6.89 (d, (C-10O)N-H), 5.08 (dt, 5- H_2), 4.63 (dd, 7-H), $2.28\text{--}2.07$ (m, 8-H), 0.86 (t, 9- H_6) ppm.

$^3J_{15,(\text{CHO})\text{NH}} = 1.80$, $^3J_{5,3} = 12.2$, $^2J_{5,5} = 9.5$, $^3J_{7,8} = 5.3$, $^3J_{7,(\text{HC-15O})\text{NH}} = 8.5$, $^3J_{8,9} = 7.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta_{\text{anti}} = 172.24$ (C-6), 167.04 (C-10), , 159.50 (C-15), 140.81 (C-14), 135.34 (C-4), 129.91 (C-11), 128.76 (C-2), 128.51 (C-1), 128.33 (C-3), 119.63 (C-13), 117.80 (C-12), 67.37 (C-5), 57.77 (C-7), 31.68 (C-8), 19.18 (C-9), 18.06 (C-9) ppm.

$\delta_{\text{syn}} = 172.24$ (C-6), 167.04 (C-10), 162.08 (C-15), 140.45 (C-14), 135.34 (C-4), 129.91 (C-11), 128.76 (C-2), 128.51 (C-1), 128.33 (C-3), 119.63 (C-13), 117.80 (C-12), 67.37 (C-5), 57.77 (C-7), 31.68 (C-8), 19.18 (C-9), 18.06 (C-9) ppm.

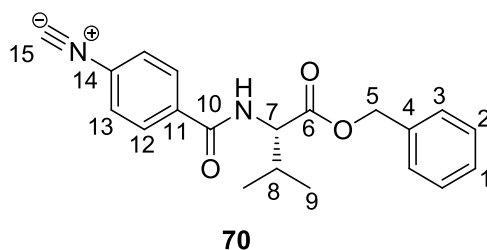
EI-HRMS: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ berechnet: 354.158
 gefunden: 354.156

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (354.400): gefunden: C 67.82 H 6.061 N 7.636
 berechnet: C 67.78 H 6.26 N 7.90

Smp: 134.5-151.0°C (UR)

ORD (c = 1.04, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +77.10$; $[\alpha]_{578}^{20} = +81.26$; $[\alpha]_{546}^{20} = +94.78$; $[\alpha]_{436}^{20} = +189.76$; $[\alpha]_{365}^{20} = t < 25\%$.

6.4.4.4 *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-valinbenzylester **70**



Exp.-Nr.: JMS-422, JMS-423

In Anpassung der Literatur werden 2.36 g *N*-(4-Formamidobenzoyl)-L-Valinbenzylester **74** (6.66 mmol, 1.0 Äq.) in einem frisch ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt.^[73] Der Kolben wird erneut evakuiert und mit Argon begast. Anschließend werden 130 mL abs. DCM, 6.64 g frisch destilliertes Triethylamin (65.63 mmol, 9.9 Äq.) zugegeben und die Mischung unter Rühren auf 0°C gekühlt. Zur gekühlten Mischung werden 2.13 g POCl₃ **56** (13.88 mmol, 2.1 Äq.) mit einer Spritze in einer Portion zu gegeben. Die Reaktionsmischung wird über drei Stunden und 35 Minuten gerührt und kommt dabei langsam auf RT. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 130 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung abgebrochen. Auf den Reaktionskolben wird ein Blasenzähler gesetzt und das Zweiphasengemisch für eine Stunde nach Ende der Gasentwicklung gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 40 mL DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Es wird filtriert, das LM i. Vak. entfernt und das braune Rohprodukt über eine, mit Kieselgel gefüllte Fritte (PE/EE = 2:1) eluiert. Das LM wird i. Vak. entfernt und es werden 1.90 g *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-L-Valinbenzylester **70** (5.64 mmol, 84.7%) eines grünbraunen Öls mit charakteristischem Geruch erhalten, das sehr langsam erstarrt.

IR (KBr): ν = 3328.62 (N-H st. Amid), 3034.21 (ar C-H st.), 2972.16, 2877.92 (C-H st.), 2133.99 (C \equiv N st.), 1739.14 (C=O st. Ester), 1639.15 (C=O st. Amid), 1535.74 (N-C=O st. sy.), 860.71 (CH δ oop ar CC γ p-di), 748.10 (CH δ oop ar CC γ mono) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 7.83 (d, 12-H₂), 7.45 (d, 13-H₂), 7.40-7.32 (m, 1-H, 2-H₂, 3-H₂), 6.63 (d, -NH), 5.16-5.05 (m, 5-H₂), 4.81 (dd, 7-H), 2.30 (qqd, 8-H), 0.98 (d, 9-H₃), 0.93 (d, 9-H₃) ppm.

$^3J_{12,13} = 8.7$, $^3J_{7,NH} = 8.6$, $^3J_{7,8} = 4.7$, $^3J_{8,9} = 6.9$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 172.00 (C-6), 166.96 (C-10), 165.74 (C-15), 135.25 (C-4), 135.15 (C-11), 128.81 (C-14), 128.75 (C-1), 128.59 (C-2), 128.53 (C-3), 126.82 (C-12), 125.35 (C-13), 67.53 (C-5), 57.76 (C-7), 31.81 (C-8), 19.14 (C-9), 17.96 (C-9) ppm.

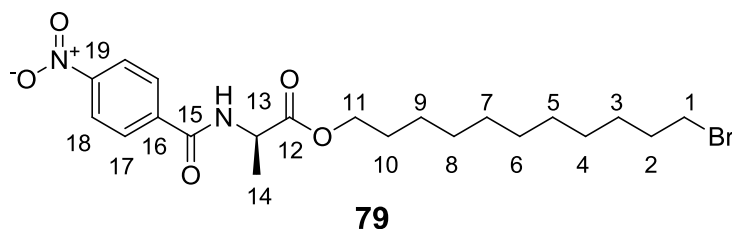
EI-HRMS: C₂₀H₂₀N₂O₃ berechnet: 336.147
 gefunden: 336.154

Smp: 34.5°C

ORD (c = 0.93, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +41.71$; $[\alpha]_{578}^{20} = +32.55$; $[\alpha]_{546}^{20} = -19.33$; $[\alpha]_{436}^{20} = -17.76$; $[\alpha]_{365}^{20} = -18.72$.

6.5 Quervernetzbare *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureester

6.5.1 Synthese von *N*-(4-Nitrobenzoyl)-D-alanin-(11-bromo)-undecylester **79**



Exp.-Nr.: JMS-KB-03

In einem 2-L Schotten-Baumann-Reaktor nach Dörr mit aufgesetztem Blasenzüher werden 24.5 g (49.55 mmol, 1.0 Äq.) des D-Alanin-(11-Bromo)-Undecylester Ammoniumtosylats **78** in 750 mL einer 1:3-Mischung aus DCM und gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung vorgelegt.^[93a] Das Gemisch wird bei RT bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Nach Ende der Gasentwicklung wird der pH-Wert der wässrigen Phase zu 8-9 kontrolliert. Anschließend wird eine Lösung von 9.48 g (97%, 49.55 mmol, 1.0 Äq.) 4-Nitrobenzoylchlorid **45** in 40 mL DCM über 30 min zu getropft. Es ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Nach Ende der Gasentwicklung wird bei RT für weitere 30 min gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert (Laufmittel PE/ EE 1:1) und aufgearbeitet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das LM i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Der ausgefallene weiße Feststoff wird abfiltriert und mit eiskaltem DE nachgewaschen. Es werden 20.69 g (43.88 mmol, 88.6%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

$R_F = 0.67$ (EE/PE=1:1)

IR (KBr): $\nu = 3298.90$ (N-H st. Amid), 3081.72 (ar C-H st.), 2917.57 , 2850.18 (C-H st.), 1743.22 (C=O st. Ester), 1643.20 (NO₂ st. as.), 1520.35 (N-C=O st. sy.), 1454.20 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 1349.19 (NO₂ st. sy.), 846.19 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 8.31 - 8.26$ (m, 18-H₂), 7.96 (d, 17-H₂), 6.88 (bs, -NH), 4.78 („qu“, dq, 13-H), 4.19 (tt, 11-H₂), 3.40 (t, 1-H₂), 1.85 („qu“, tt, 2-H₂),

1.67 („qu“, tt, 10-H₂), 1.55 (d, 14-H₃), 1.46 – 1.38 (m, 9-H₂), 1.38 - 1.22 (m, 3-8-H₁₂) ppm.

$^3J_{17,18} = 8.73$, $^3J_{13,NH} = 7.13$, $^3J_{13,14} = 7.20$, $^3J_{10,11} = 6.64$, $^3J_{1,2} = 6.85$, $^3J_{2,3} = 7.40$, $^3J_{9,10} = 6.79$ Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 173.11$ (12-C), 164.82 (15-C), 149.88 (19-C), 139.64 (16-C), 128.38 (17-C), 123.95 (18-C), 66.19 (11-C), 49.01 (13-C), 34.14 (1-C), 32.93 (2-C), 29.54, 29.52, 29.51 (5-C, 6-C, 7-C), 29.27 (8-C), 28.85 (10-C), 28.63 (4-C), 28.27 (3-C), 25.91 (9-C), 18.74 (14-C) ppm.

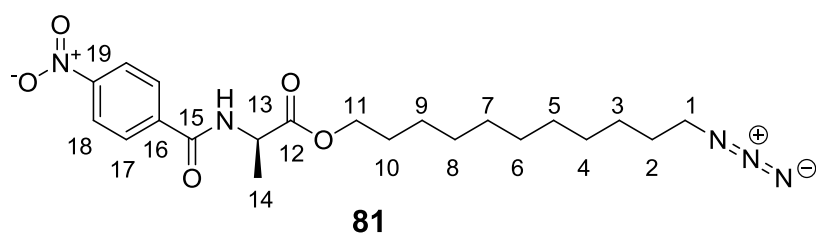
C₂₁H₃₁BrN₂O₅ (470.14): gefunden: C 53.62 H 6.623 N 5.903

berechnet: C 53.51 H 6.63 N 5.94

Smp: 71.0-72.0°C

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +27.20$.

6.5.2 Synthese von *N*-(4-Nitrobenzoyl)-D-alanin-(11-azido)-undecylester **81**



Exp.-Nr.: JMS-KB-05

In einem 250 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 20.19 g (42.83 mmol, 1.0 Äq.) *N*-(4-Nitrobenzoyl)-D-Alanin-(11-Bromo)-Undecylester **79** in 80 mL DMSO gelöst. Es werden 2.926 g (45.01 mmol, 1.05 Äq.) Natriumazid **80** in einer Portion fest zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert (EE/PE = 1:1).

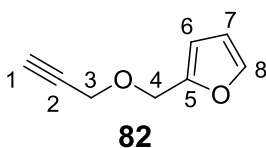
Nach 24 h wird die klare, gelbe Lösung mit 320 mL Wasser versetzt und dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Die Mischung wird filtriert und das LM i. Vak. entfernt. Es werdend 19.12 g eines gelblichen Öls erhalten. Dieses wird in einer Mischung aus 50 mL PE, 30 mL DE und 30 mL MTBE aufgenommen. Die erhaltene gelbe Lösung wird zweimal mit je 30 mL Wasser und einmal mit 30 mL gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Unter Kühlen fällt aus der Lösung ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert wird. Es werden 15.86 g (36.59 mmol, 85.4%) eines weißen Feststoffs erhalten.

$R_F = 0.67$ (EE/PE=1:1)

IR (KBr): $\nu = 3319.13$ (N-H st. Amid), 3114.06 (ar C-H st.), 2917.48, 2850.24 (C-H st.), 2101.35 (N₃ st.), 1748.83 (C=O st. Ester), 1644.69 (NO₂ st. as.), 1522.27 (N-C=O st. sy.), 1454.60 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 1355.50 (NO₂ st. sy.), 846.24 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 8.28$ (d, 18-H₂), 7.96 (d, 17-H₂), 6.93-6.87 (m, -NH), 4.77 (dq, 13-H), 4.24–4.14 (m, 11-H₂), 3.25 (t, 1-H₂), 1.67 (tt, 10-H₂), 1.59 (tt, 9-H₂), 1.54 (d, 14-H₃), 1.40-1.25 (m, 2-8-H₁₄) ppm.

6.5.3 Synthese von Propargylfurfurylether 82



Exp.-Nr.: JMS-367, JMS-KB-08

In Abwandlung der Literaturvorschrift werden unter Argon 3.38 g (140.64 mmol, 1.1 Äq.) mit Hexan gewaschenes NaH in einem frisch ausgeheizten 2-Halskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Blasenähler vorgelegt und in 175 mL abs. THF suspendiert.^[133] Die erhaltene graue Suspension wird auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 13.13 g (133.81 mmol, 1.0 Äq.) Furfurylalkohol **86**, gelöst in 100 mL abs. THF, langsam zu getropft.

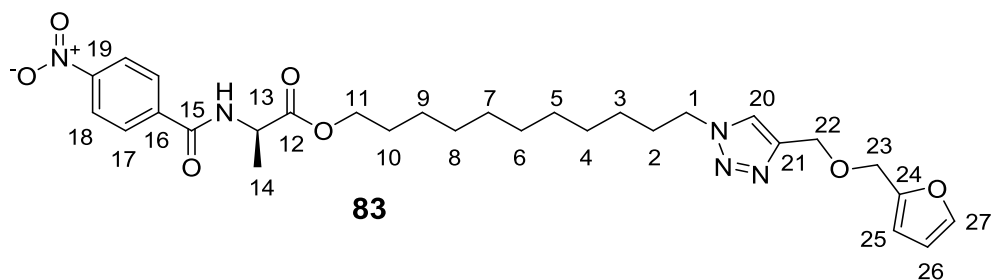
Nach Ende der Gasentwicklung wird auf RT erwärmt, weitere 10 Minuten gerührt und leicht erwärmt. Anschließend werden 25.69 g (172.79 mmol, 1.30 Äq.) Propargylbromid **85** (ca. 80% in Toluol) langsam zugegeben. Es ist eine heftige Reaktion zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung für 19 h refluxiert. Zur hellbraunen Suspension werden 100 mL gesättigte wässrige NH₄Cl-Lösung zugetropft. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase einmal mit 50 mL DE extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und einmal mit je 50 mL Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die Lösung wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das LM i. Vak. entfernt.

Der Rückstand wird über eine 10 cm vakuumummantelte Vigreuxkolonne im Hochvakuum destilliert. Es werden 14.89 g (109.33 mmol, 77.7 %) eines farblosen Öls bei T_{Kopf} = 41.5°C und p = 0.1 mbar erhalten. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den publizierten Spektren.^[133]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 7.42 (dd, 8-H), 6.39-6.36 (m, 7-H), 6.36-6.33 (m, 6-H), 4.57 (s, 4-H₂), 4.16 (d, 3-H₂), 2.46 (t, 1-H) ppm.

³J_{7,8} = 1.9, ⁴J_{6,8} = 0.9, ²J_{1,3} = 2.4 Hz.

6.5.4 *N*-(4-Nitrobenzoyl)-D-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-undecylester **83**



Exp.-Nr.: JMS-KB-09, JMS-OCF KB Stufe 4/4.1

In einem 2-L Kolben mit KPG-Rührer werden 15.86 g (36.59 mmol, 1.0 Äq.) Azid **81** und 14.89 g (87.46 mmol, 2.4 Äq.) Furfurylpropargylether **82** in 500 mL THF vorgelegt. Es werden die Lösungen von 72.50 g (365.95 mmol, 10.0 Äq.) Natriumascorbat in 250 mL Wasser und 127.71 g (0.51 mol, 14.0 Äq.) Kupfer(II)Sulfat-Pentahydrat in 400 mL Wasser gemischt und in den Reaktionskolben gegeben. Das Gemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird nach Mikroaufarbeitung dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit DE kontinuierlich extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit je 500 mL Wasser und einmal mit 20 mL gesättigter wässriger NaCl Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Es wird filtriert und das Lösemittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird in PE/EE 1:1 aufgeschlämmt und über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte filtriert. Das LM wird i. Vak. entfernt und 12.46 g (13.87 mmol, 59.8%) eines hellgelben Öls erhalten, das bei RT als farbloser Feststoff auskristallisiert.

$R_F = 0.39$ (PE/EE=1:1)

IR (KBr): $\nu = 3367.94$ (N-H st. Amid), 3137.82 (ar C-H st.), 2917.84, 2850.88 (C-H st.), 1748.13 (C=O st. Ester), 1651.63 (NO₂ st. as.), 1532.77 (N-C=O st. sy.), 1471.20 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 1353.52 (NO₂ st. sy.), 845.65 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 8.28$ (d, 18-H), 7.97 (d, 17-H₂), 7.52 (s, 20-H), 7.40 (dd, 27-H), 6.96 (d, -NH), 6.42-6.27 (m, 25-H, 26-H), 4.77 („qu“, dq, 13-H), 4.67

(s, 23-H₂), 4.53 (s, 22-H₂), 4.33 (t, 1-H₂), 4.19 (td, 11-H₂), 1.97–1.79 (m, 2-H₂), 1.73–1.60 (m, 10-H₂), 1.54 (d, 14-H₃), 1.43–1.12 (m, 3-9-H₁₄) ppm.

$^3J_{17,18} = 8.86$, $^4J_{25,27} = 1.01$, $^3J_{26,27} = 1.73$, $^3J_{13,\text{NH}} = 7.17$, $^3J_{13,14} = 7.18$, $^3J_{1,2} = 7.20$,
 $^2J_{11,11} = 2.50$, $^3J_{10,11} = 6.70$ Hz.

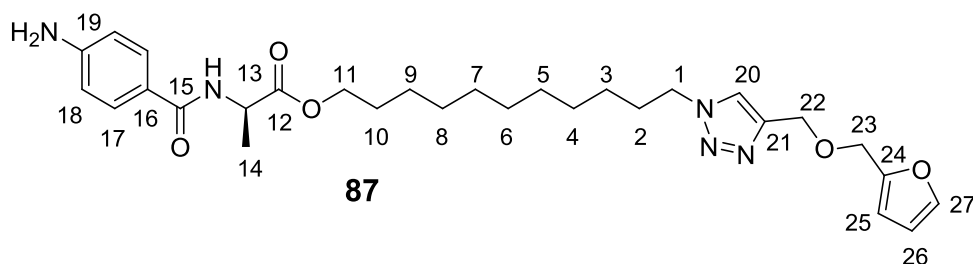
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 173.15 (12-C), 164.95 (15-C), 151.34 (24-C), 149.77 (19-C), 144.94 (21-C), 143.02 (27-C), 139.57 (16-C), 128.54 (17-C), 123.85 (18-C), 122.25 (20-C), 110.43 (26-C), 109.88 (25-C), 71.00 (23-C), 66.07 (11-C), 64.23 (22-C), 50.46 (1-C), 49.98 (13-C), 30.33 (10-C), 29.44, 29.40, 29.36 (5-C, 6-C, 7-C), 29.17, 29.00 (4-C, 8-C), 28.55 (2-C), 26.51 (3-C), 25.83 (9-C), 18.53 (14-C) ppm.

ORD (c = 1.04, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = -19.23$.

C₂₉H₃₉N₅O₃₇ * C₄H₈O₂ (569.649): gefunden: C 60.43 H 6.726 N 10.90

berechnet: C 60.26 H 7.20 N 10.65

6.5.5 *N*-(4-Aminobenzoyl)-D-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-undecylester **88**



Exp.-Nr.: JMS-KB-10, OC-F KB Stufe 5

In einem 2-L Dreihalskolben mit Tropftrichter werden 5.46 g (97.72 mmol, 4.9 Äq.) Eisenpulver und 5.56 mg (103.96 mmol, 5.2 Äq) Ammoniumchlorid in 600 mL Wasser vorgelegt. Dann werden 11.46 g (20.12 mmol, 1.0 Äq.) *N*-(4-Nitrobenzoyl)-D-Alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-Undecylester **83** in 200 mL eines 1:1-Gemischs aus Methanol und THF über 10 min zu getropft. Zusätzlich werden 100 mL THF zugegeben. Es entsteht eine trübe, gelbe Lösung. Nach Ende der Zugabe wird die Mischung zum Rückfluss erhitzt, wobei die Lösung bei etwa 50°C klar wird. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch (PE/EE 1:1) kontrolliert. Nach 2 Tagen ist der Umsatz vollständig. Es wird über Celite® filtriert und die Lösung dreimal mit je 200 mL EE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit je 100 mL Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wird das LM i. Vak. entfernt. Es werden 9.742 g eines gelbbraunen Feststoffs erhalten. Davon werden 1.399 g testweise roh zum Formamid **89** umgesetzt.

Der Rest des Rohprodukts, 8.35 g, wird aus Aceton umkristallisiert. Es werden 7.12 g des Amins **88** (13.19 mmol, 76.5%) als hellbrauner Feststoff erhalten.

$R_F = 0.36$ (PE/EE 1:1)

IR (KBr): $\nu = 3448.73$ (N-H st), 3315.56 (N-H st. Amid), 3143.88 (ar C-H st.), 2922.34 (C-H st.), 1740.34 (C=O st. Ester), 1633.83 (C=O st. Amid), 1505.41 (N-C=O st. sy.), 831.40 (CH δ oop ar CC γ mono) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 7.61$ (d, 17-H₂), 7.52 (s, 20-H), 7.41-7.38 (m, 27-H), 6.71-6.54 (m, 18-H₂, 15-CN_H), 6.41-6.25 (m, 25-H, 26-H), 4.74 (dq, 13-H),

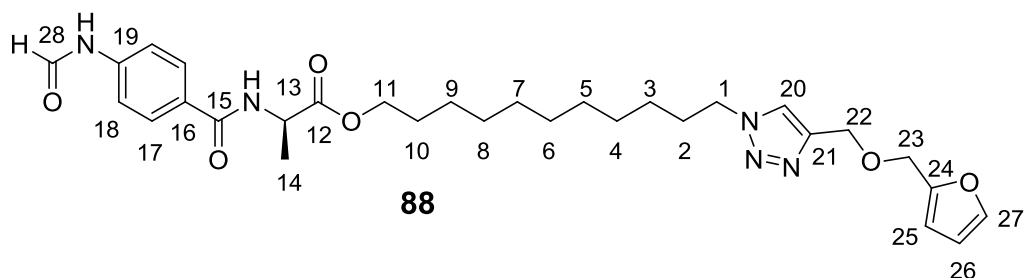
4.65 (s, 23-H₂), 4.52 (s, 22-H₂), 4.31 (t, 1-H₂), 4.18-4.09 (m, 11-H₂), 3.91 (s, -NH₂), 1.94–1.78 (m, 2-H₂), 1.70–1.55 (m, 10-H₂), 1.47 (d, 14-H₃), 1.37-1.16 (m, 3-9-H₁₄) ppm.

$^3J_{17,18} = 8.5$, $^3J_{13,\text{NH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{13,14} = 7.1$, $^3J_{1,2} = 7.3$ Hz.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta = 173.68$ (12-C), 166.63 (15-C), 151.37 (24-C), 149.90 (19-C), 145.13 (21-C), 142.99 (27-C), 128.88 (17-C), 122.65 (20-C), 110.24, 109.84 (25-C, 26-C), 64.19 (11-C), 65.65 (22-C), 63.47 (23-C), 50.48 (13-C), 48.50 (1-C), 29.42, 29.40, 29.37 (5-C, 6-C, 7-C), 29.17 (8-C), 29.01 (4-C), 28.56 (2-C), 28.09 (10-C), 26.53 (3-C), 25.83 (9-C), 18.92 (14-C) ppm.

ORD (c = 1.14, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +41.24$.

6.5.6 *N*-(4-Formamidobenzoyl)-D-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-undecylester **89**



Exp.-Nr.: JMS-KB-12

In Abwandlung der Literatur werden 6.15 g (11.40 mmol, 1.0 Äq) *N*-(4-Aminobenzoyl)-D-Alanin-11-(4-((Furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-Undecylester **88** in einem 250 mL Schlenkkolben unter Argon-Atmosphäre in 50 mL THF gelöst.^[90] Die entstehende gelbe Lösung wird im Eisbad auf 0°C gekühlt, mit 4.66 g (52.95 mmol, 4.7 Äq.) Essigsäure-Ameisensäureanhydrid **50** versetzt und die Mischung für 90 Minuten bei 0°C gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert (EE/PE 4:1), auf RT gebracht und weiter gerührt. Nach insgesamt 3 Stunden wird die Reaktion abgebrochen, indem alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt werden. Es werden 6.52 g (11.4 mmol, quant.) des Formamids **89** als hellbrauner Feststoff erhalten.

$R_F = 0.05$ (EE/PE=1:1)

IR (KBr): $\nu = 3311.27$ (N-H st. Formamid, N-H st. Amid), 3147.87 (ar C-H st.), 2918.31, 2849.50 (C-H st.), 1742.34 (C=O st. Ester), 1637.38 (C=O st. Amid), 1514.59 (N-C=O st. sy.), 1467.10 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 841.37 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300K): $\delta_{anti} = 8.80$ (d, 28-H), 7.97 (d, (HOC)NH), 7.81 (d, 18-H), 7.54 (s, 20-H), 7.42–7.40 (m, 27-H), 7.13 (d, 17-H), 6.77 (d, (OC)NH), 6.42–6.27 (m, 25-H, 26-H), 4.83–4.70 (m, 13-H), 4.67 (s, 23-H), 4.51 (s, 22-H₂), 4.33 (t, 1-H₂), 4.17 (t, 11-H₂), 1.94–1.81 (m, 2-H₂), 1.70–1.59 (m, 10-H₂), 1.52 (d, 14-H₃), 1.39–1.15 (m, 3–9-H₁₄) ppm.

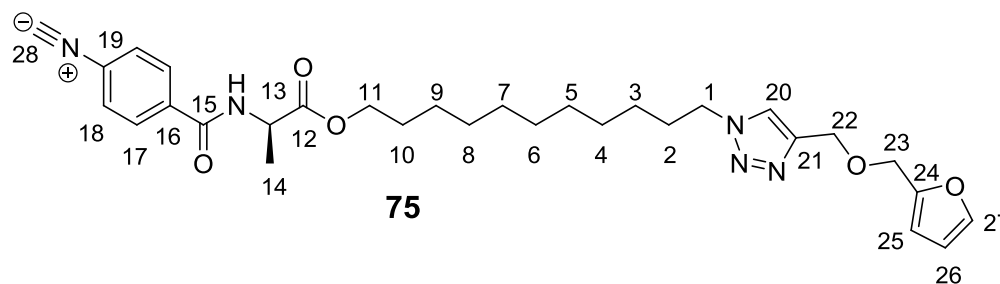
³J_{28,(HOC)NH} = 11.2, ³J_{17,18} = 8.7, ³J_{13,(OC)NH} = 7.6, ³J_{1,2} = 7.1, ³J_{10,11} = 6.5 Hz.

$\delta_{\text{syn}} = 8.41$ (bs, 28-H), 8.04 (bs, (HOC)NH), 7.78 (d, 18-H), 7.54 (s, 20-H), 7.42–7.40 (m, 27-H), 7.65 (d, 17-H), 6.73 (d, (OC)NH), 6.42–6.27 (m, 25-H, 26-H), 4.83–4.70 (m, 13-H), 4.67 (s, 23-H), 4.51 (s, 22-H₂), 4.33 (t, 1-H₂), 4.17 (t, 11-H₂) 1.94–1.81 (m, 2-H₂), 1.70–1.59 (m, 10-H₂), 1.52 (d, 14-H₃), 1.39–1.15 (m, 3-9-H₁₄) ppm.

$^3J_{17,18} = 8.7$, $^3J_{13,(\text{OC})\text{NH}} = 7.4$, $^3J_{1,2} = 7.1$, $^3J_{10,11} = 6.5$ Hz.

ORD (c = 1.08, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +26.23$.

6.5.7 *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-D-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-undecylester **75**



Exp.-Nr.: JMS-KB-13

Unter Anpassung der Literatur werden 5.47 g (9.63 mmol, 1.0 Äq.) *N*-(4-Formamidobenzoyl)-D-alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-undecylester **89** in einem frisch ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt.^[73] Der Reaktor wird erneut evakuiert und mit Argon begast. Anschließend werden 100 mL abs. DCM zugegeben und die Mischung auf 0°C gekühlt. Es werden 8.05 g TEA (79.51 mmol, 8.3 Äq.) zugegeben und anschließend mit einer Spritze 3.09 g POCl₃ **56** (20.12 mmol, 2.1 Äq.) in einer Portion zugegeben. Anschließend wird für 90 Minuten gerührt und die Reaktionsmischung dabei auf RT gebracht. Nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle (PE/EE = 1:2) wird die Reaktion abgebrochen. Dazu wird die Mischung unter kräftigem Rühren auf 100 mL gesättigte wässrige NaHCO₃-Lsg in einen SB-Reaktor nach Dörr gegossen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL DCM extrahiert. Die klaren, rotbraunen organischen Phasen werden vereint, zweimal mit je 100 mL Wasser und einmal mit 100 mL gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird über MgSO₄ getrocknet. Die erhaltene rotbraune, klare Lösung wird über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und mit PE nachgewaschen. Das LM wird i. Vak. entfernt. Der braune Feststoff wird zur Reinigung noch einmal mit DCM/EE 1:1 über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte eluiert.

Es werden 3.86 g (6.99 mmol, 72.6%) *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-D-Alanin-11-(4-((furan-2-ylmethoxy)methyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-Undecylester **75** als hellbrauner Feststoff erhalten.

$R_F = 0.16$ (EE/PE=1:1)

IR (KBr): ν = 3306.72 (N-H st. Amid), 3126.41 (ar C-H st.), 2919.32, 2849.86 (C-H st.), 2137.88 (C \equiv N st.), 1742.63 (C=O st. Ester), 1638.91 (C=O st. Amid), 1537.29 (N-C=O st. sy.), 1468.11 (CH₃ δ as., CH₂ δ), 854.34 (CH δ oop ar CC γ p-di) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 7.84 (d, 17-H₂), 7.51 (s, 20-H), 7.44 (d, 18-H₂), 7.41-7.40 (m, 27-H), 6.85 (s, -NH), 6.36– 6.33 (m, 25-H, 26-H), 4.75 (dq, 13-H), 4.67 (s, 22-H₂), 4.53 (s, 23-H₂), 4.32 (t, 1-H₂), 4.22–4.13 (m, 11-H₂), 1.92–1.83 (m, 2-H₂), 1.69–1.61 (m, 10-H₂), 1.52 (d, 14-H₂), 1.37-1.21 (d, 3-9-H₁₄) ppm.

$^3J_{17,18}$ = 8.5, $^3J_{13,NH}$ = 7.1 Hz, $^3J_{13,14}$ = 7.2, $^3J_{1,2}$ = 7.3 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 173.21 (12-C), 166.84 (15-C), 165.13 (24-C), 151.47 (19-C), 145.07 (21-C), 143.04 (27-C), 134.94 (16-C), 128.53 (17-C), 126.75 (18-C), 122.44 (20-C), 110.46, 109.86 (25-C, 26-C), 66.04 (11-C), 64.29 (23-C), 63.60 (22-C), 50.46 (1-C), 48.90 (13-C), 30.39 (2-C) 29.48, 29.45, 29.41 (5-C, 6-C, 7-C), 29.22 (8-C), 29.06 (4-C), 28.62 (10-C) 26.58 (3-C), 25.88 (9-C), 18.73 (14-C) ppm.

ORD (c = 1.01, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20}$ = +19.21.

6.6 Polymerisation von *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureestern

6.6.1 AAV 4 Homopolymerisation von *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureestern unter Schlenkbedingungen

Exp.-Nr.: JMS-174, JMS-183, JMS-238, JMS-239, JMS-287, JMS-290, JMS-297, JMS-360, JMS-361, JMS-KB-16

Das Vorgehen entspricht grundsätzlich dem in der Literatur beschriebenen.^[134] Zunächst wird in einem frisch ausgeheizten Schlenkkolben unter Argonatmosphäre eine 0.02 M Lösung von $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in abs. Ethanol hergestellt. Alternativ kann auch eine bereits vorbereitete Lösung von 0.02 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in abs. Ethanol eingesetzt werden, wenn diese unter Schutzgas gelagert wird.

In einem frisch ausgeheizten Schlenkkolben wird das Monomer in abs. THF gelöst. Falls die Polymerisation in einer Glovebox durchgeführt wird, so wird das Reaktionsgefäß über Nacht bei 140°C in einem Trockenschrank gelagert und unmittelbar nach Entnahme heiß in die Glovebox eingeschleust. Nachdem das Monomer homogen gelöst ist und beide Lösungen auf RT temperiert sind, wird die Initiatorlösung in einer Portion mittels Spritze so zugegeben, dass sie nicht an der Kolbenwand abtropft. Nach Ende der Reaktionszeit wird der Magnetrührstab entfernt mit THF aus der Satzflasche in die Polymerisationslösung abgespült und anschließend die Polymerisation durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Dazu wird das 1.5-fache Volumen an MeOH (bezogen auf das Volumen der Reaktionslösung) zugegeben. Es fällt ein Feststoff aus. Die Mischung wird in ein Zentrifugenglas überführt und das Polymer ab zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird ab pipettiert. Aus dieser ML wird das LM i. Vak. entfernt. Der FS wird in wenig THF aufgenommen. Es wird wiederum aus Methanol gefällt und zentrifugiert. Der feste Rückstand wird mit MeOH und sehr wenig THF in einen Rundkolben überführt und das LM i. Vak. entfernt. Das Polymer in Benzol gelöst um anschließend gefriergetrocknet zu werden.

Tabelle 6-5: Zusammenstellung der Einwaagen und Reaktionsdauern bei der Polymerisation von Phenylisocyaniden in THF unter Schlenkbedingungen gemäß AAV 4.

Exp. #	Typ und Masse Monomer [mg]	c(Monomer) [mmol/mL]	Volumen Initiatorlösung [mL]	M/I	Dauer [h]
JMS-174	30 420.8	0.1	0.50	120:1	20.0
JMS-183	30 1670.0	0.3	0.25	923:1	63.5
JMS-238	30 1002.0	0.1	querinitiiert		405.5
JMS-239	30 1815.0	0.1	1.00	253:1	24.5
JMS-287	30 865.5	0.1	0.12	952:1	23.5
JMS-290	30 2849.0	0.3	0.20	500:1	26.5
JMS-297	30 3474.0	0.3	0.97	500:1	39.0
JMS-360	30 1420.0	0.1	1.70	100:1	20.0
JMS-361	30 1505.0	0.1	1.70	107:1	43.0
JMS-KB-15	75 2802.0	0.1	2.20	101:1	39.0
JMS-KB-16	<i>ent</i> -30 4301.7	0.1	5.20	100:1	39.0

Tabelle 6-6: Ergebnisse der Polymerisationen aus

Tabelle 6-5 mit Angaben über die Polymereigenschaften.

Exp. #	Masse Polymer [mg]	Ausbeute [%]	Mn	Mw	Mp · 10e ⁻⁶	PDI
JMS-174	369.4	87.79	549300	1126600	1.1	2.05
JMS-183	1342.0	80.38	360040	973710	0.6	2.70
JMS-238	770.0	76.85	2701700	4088100	4.6	1.50
JMS-239	1268.0	69.83	443210	879870	0.8	1.99
JMS-287	845.8	98.75	527690	1080200	1.0	2.05
JMS-290	2783.0	97.68	302880	538860	0.4	1.78
JMS-297	3224.0	92.80	293130	564990	0.5	1.93
JMS-360	1319.0	93.41	430420	1118400	0.9	2.60
JMS-361	1140.0	75.75	1292900	4413100	4.9	3.41
JMS-KB-15	927.4	33.10	KEINE ANALYTIK MÖGLICH			
JMS-KB-16	3834	89.12	366700	801160	0.6	2.18

Die Drehwerte für *poly-30* (aus einer Polymerisation mit einer Monomerkonzentration von 0.1 mmol/ml) betragen

ORD *poly-30* (c = 0.98, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = -129.27$; $[\alpha]_{578}^{20} = -138.60$;

$$[\alpha]_{546}^{20} = -174.88.$$

Die Drehwerte für *poly-30* (aus einer Polymerisation mit einer Monomerkonzentration von 0.3 mmol/ml) betragen

ORD *poly-30* (c = 0.96, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = -21.60$; $[\alpha]_{578}^{20} = -23.36$;

$$[\alpha]_{546}^{20} = -26.58.$$

Die Drehwerte für *poly-ent-30* betragen:

ORD *poly-ent-30* (c = 0.85, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +149.88$; $[\alpha]_{578}^{20} = +161.01$;

$$[\alpha]_{546}^{20} = +202.58.$$

6.6.2 AAV 5 Homopolymerisation von *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureestern an Luft

Exp.-Nr.: JMS-411, JMS-417, JMS-418, JMS-424

Das Vorgehen entspricht dem publizierten in Bezug auf Temperatur und Konzentration, ist allerdings auf den Verzicht auf inerte Reaktionsbedingungen modifiziert.^[78, 134] Die Polymerisation wird in einem Rundkolben mit Magnetührstab bei RT durchgeführt. Als Initiatorlösung kommt eine vorbereitete Lösung von 0.02 M NiCl₂ · 6 H₂O in abs. Ethanol zum Einsatz. Zunächst wird das Monomer bei einer Konzentration von 0.1 mmol/mL in THF aus einem frisch geöffneten Kanister gelöst und anschließend die Initiatorlösung in einer Portion mittels Spritze zugegeben. Die Polymerisation wird dünnschichtchromatographisch (EE/PE = 1:2) kontrolliert und nach Erreichen des vollständigen Umsatzes durch Zugabe des 1.5-fachen Volumens an Methanol (bezogen auf die Polymerisationslösung) abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird über einen Faltenfilter abgetrennt, mit Methanol nachgespült, an der Luft getrocknet und mit THF in einen Rundkolben überführt. Das LM wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Benzol gefriergetrocknet.

Tabelle 6-7: Zusammenstellung der Einwaagen und Reaktionsdauern bei der Polymerisation von Phenylisocyaniden in THF an Luft gemäß AAV 5.

Exp. #	Typ und Masse Monomer [mg]	Volumen Initiatorlösung [mL]	M/I	Dauer [h]
JMS-411	30 3342.0	4.03	100:1	64.5
JMS-417	64 685.4	0.69	100:1	92.0
JMS-418	57 3482.0	3.92	100:1	92.0
JMS-424	70 1669.0	2.40	103:1	67.5

Tabelle 6-8: Ergebnisse der Polymerisationen aus Tabelle 6-7 mit Angaben über die Polymereigenschaften.

Exp. #	Masse Polymer [mg]	Ausbeute [%]	Mn	Mw	Mp · 10e ⁻⁶	PDI
JMS-411	3221.2	96.39	718760	1365900	1.4	1.90
JMS-417	681.7	99.45	1236200	1927000	2.4	1.56
JMS-418	2982.9	85.67	230210	658880	0.8	2.86
JMS-424	1534	91.89	952080	2069900	2.5	2.17

Drehwerte wurden für die Polymerisation von Phenylisocyaniden an Luft so bestimmt:

ORD *poly*-30 (c = 1.19, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = -108.68$; $[\alpha]_{578}^{20} = -117.19$;

$[\alpha]_{546}^{20} = -147.09$.

ORD *poly*-64 ($c = 1.08$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = + 95.47$; $[\alpha]_{578}^{20} = + 104.44$;

$$[\alpha]_{546}^{20} = + 140.30.$$

ORD *poly*-57 ($c = 1.14$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = - 96.35$; $[\alpha]_{578}^{20} = - 103.83$;

$$[\alpha]_{546}^{20} = - 132.25.$$

ORD *poly*-70 ($c = 0.94$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = + 282.02$; $[\alpha]_{578}^{20} = + 294.01$;

$$[\alpha]_{546}^{20} = + 400.74.$$

6.6.3 AAV 6 Annealing von Homopolyphenylisocyaniden

Entsprechend der Literatur wird eine Portion des nach AAV 4 oder AAV 5 hergestellten Polymers in destilliertem Toluol aufgelöst und für mehrere Tage bei 100-110°C gehalten.^[90] Zur Beschleunigung und Verstärkung des Annealings kann TFA zugegeben werden. Nach Ende des Annealings werden solche Polymere, die in *Alignmentphasen* zum Einsatz kommen sollen, aus Methanol ausgefällt und aus Benzol gefriergetrocknet.

6.6.4 AAV 7 Copolymerisation von unfunktionalisierten N-(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureestern mit quervernetzba- ren N-(4-Isocyanobenzoyl)-aminosäureestern

Zunächst wird THF frisch destilliert und absolutiert. Außerdem wird eine 0.02 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Initiatorlösung in abs. Ethanol in einem frisch ausgeheizten Schlenkkolben hergestellt. Die Polymerisation wird in einem frisch ausgeheizten Schlenkkolben mit Rührfisch unter Argonatmosphäre bei RT durchgeführt. Zunächst werden in frisch ausgeheizten Schlenkkolben 0.1 M Stammlösungen der beiden Monomere **ent-30** und **75** in abs. THF hergestellt. Diese werden dreimal zum Sprudeln evakuiert und mit Argon begast.

Anschließend werden die Monomerlösungen im gewünschten Verhältnis in einem frisch ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt und die Initiatorlösung (0.01 Äq., bezogen auf die Anzahl polymerisierbarer Gruppen) zugegeben. Hierbei wird die Lösung dunkler und leicht bräunlich. 30 min später ist die Lösung dunkelbraun und viskos. Durch Zugabe des 1.5-fachen Volumens an MeOH wird die Polymerisation nach 39 h abgebrochen. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der durch Schütteln wieder in Lösung geht. Deswegen wird weiter MeOH zugegeben, bis kein Feststoff mehr ausfällt. Der ausgefallene Feststoff wird abzentrifugiert und gefriergetrocknet. Es wird gelbes schwammartiges Polymer erhalten.

Tabelle 6-9: Zusammenstellung der Einwaagen und Reaktionsdauern bei der Copolymerisation von **ent-30** und **75** in THF unter Schlenkbedingungen gemäß AAV 7.

Exp. #	Typ und Masse Monomer I [mg]	Typ und Masse Monomer II [mg]	Volumen Initiatorlösung [mL]	M/I
JMS-KB-17	ent-30 1989.54	75 153.91	2.30	110:1
JMS-KB-18	ent-30 1989.54	75 516.68	2.00	141:1
JMS-KB-19	ent-30 1989.54	75 917.93	1.90	165:1

Tabelle 6-10 Ergebnisse der Polymerisationen aus Tabelle 6-7 mit Angaben über die Polymereigenschaften.

Exp. #	Masse Polymer [mg]	Ausbeute [%]	Mn	Mw	Mp · 10e ⁻⁶	PDI
JMS-KB-17	1959	91.25	675940	1452700	1.3	2.15
JMS-KB-18	2198	87.67	2066200	4584400	3.7	2.22
JMS-KB-19	2197	75.62	575780	857150	0.7	1.49

Literatur

- [1] E. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1894**, 27, 2985-2993.
- [2] F. W. Lichtenthaler, *Angewandte Chemie* **1994**, 106, 2456-2467.
- [3] aM. Karplus, *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 30, 11-15; bW. A. Anderson, R. Freeman, *The Journal of Chemical Physics* **1962**, 37, 85-103; cA. W. Overhauser, *Physical Review* **1953**, 92, 411-415.
- [4] aN. Tjandra, A. Bax, *Science* **1997**, 278, 1111-1114; bJ. R. Tolman, J. M. Flanagan, M. A. Kennedy, J. H. Prestegard, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1995**, 92, 9279-9283.
- [5] aA. Saupe, *Angewandte Chemie* **1968**, 80, 99-115; bJ. W. Emsley, J. C. Lindon, *NMR-Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents*, Pergamon Press, Oxford, **1975**.
- [6] J. H. Prestegard, C. M. Bougault, A. I. Kishore, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 3519-3540.
- [7] aN.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angewandte Chemie* **2012**, 124, 8459-8463; bA. Marx, C. Thiele, *Chemistry - A European Journal* **2009**, 15, 254-260; cA. Krupp, M. Reggelin, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2012**, 50, S45-S52; dG. Kummerlöwe, B. Luy, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. Volume 68* (Ed.: A. W. Graham), Academic Press, **2009**, pp. 193-232; eG. Kummerlöwe, E. F. McCord, S. F. Cheatham, S. Niss, R. W. Schnell, B. Luy, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 7087-7089; fG. Kummerlowe, M. Behl, A. Lendlein, B. Luy, *Chemical Communications* **2010**, 46, 8273-8275.
- [8] T. D. W. Claridge, in *High-Resolution NMR-Techniques in Organic Chemistry*, 2nd ed., Elsevier, **1999**.
- [9] aR. E. Hurd, *Journal of Magnetic Resonance* **1990**, 87, 422-428; bW. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *The Journal of Chemical Physics* **1976**, 64, 2229-2246.
- [10] L. Verdier, P. Sakhaii, M. Zweckstetter, C. Griesinger, *Journal of Magnetic Resonance* **2003**, 163, 353-359.
- [11] L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1983**, 53, 521-528.
- [12] aG. Bodenhausen, H. Kogler, R. R. Ernst, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1984**, 58, 370-388; bA. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 2102-2104; cB. Reif, M. Köck, R. Kerssebaum, H. Kang, W. Fenical, C. Griesinger, *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1996**, 118, 282-285.
- [13] aG. Bodenhausen, D. J. Ruben, *Chemical Physics Letters* **1980**, 69, 185-189; bL. Mueller, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 4481-4484; cA. Bax, M. F. Summers, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 2093-2094.
- [14] M. Karplus, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 2870-2871.
- [15] A. Bax, D. G. Davis, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1985**, 63, 207-213.
- [16] I. Solomon, *Physical Review* **1955**, 99, 559-565.
- [17] aM. Reggelin, M. Köck, K. Conde-Frieboes, D. Mierke, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, 33, 753-755; bM. Reggelin, H. Hoffmann, M. Koeck, D. F. Mierke, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 3272-3277; cC. M. Grippen, T. F. Havel, in *Distance Geometry and Molecular Conformation*, **1988**.

- [18] aC. M. Thiele, S. Berger, *Organic Letters* **2003**, 5, 705-708; bW. L. Meerts, C. A. de Lange, A. C. J. Weber, E. E. Burnell, *Chemical Physics Letters* **2007**, 441, 342-346.
- [19] aJ. R. Tolman, K. Ruan, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 1720-1736; bC. Aroulanda, P. Lesot, D. Merlet, J. Courtieu, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 10911-10918; cC. M. Thiele, *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, 2008, 5673-5685; dB. Luy, K. Kobzar, H. Kessler, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 1092-1094.
- [20] E. Sackmann, S. Meiboom, L. C. Snyder, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 2183-2184.
- [21] M. H. Levitt, in *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, 2nd ed., **2008**.
- [22] C. M. Thiele, *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **2007**, 30A, 65-80.
- [23] A. Saupe, *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie* **1964**, A 19, 161-171.
- [24] F. Kramer, M. V. Deshmukh, H. Kessler, S. J. Glaser, *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **2004**, 21A, 10-21.
- [25] aJ. A. Losonczi, M. Andrec, M. W. F. Fischer, J. H. Prestegard, *Journal of Magnetic Resonance* **1999**, 138, 334-342; bV. Schmidts, Diplomarbeit thesis, TUD (Darmstadt), **2008**.
- [26] R. Berger, C. Fischer, M. Klessinger, *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 7157-7167.
- [27] G. Cornilescu, J. L. Marquardt, M. Ottiger, A. Bax, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 6836-6837.
- [28] C. Aroulanda, V. Boucard, F. Guibé, J. Courtieu, D. Merlet, *Chemistry – A European Journal* **2003**, 9, 4536-4539.
- [29] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 10342-10346.
- [30] aJ. C. Freudenberger, S. Knör, K. Kobzar, D. Heckmann, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 423-426; bP. Haberz, J. Farjon, C. Griesinger, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 427-429; cJ. C. Freudenberger, P. Spiteller, R. Bauer, H. Kessler, B. Luy, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 14690-14691; dR. R. Gil, C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, 73, 840-848.
- [31] C. M. Thiele, A. Marx, R. Berger, J. Fischer, M. Biel, A. Giannis, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 4455-4460.
- [32] A. Schuetz, J. Junker, A. Leonov, O. F. Lange, T. F. Molinski, C. Griesinger, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 15114-15115.
- [33] C. Farès, J. Hassfeld, D. Menche, T. Carlomagno, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 3722-3726.
- [34] C. M. Thiele, *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69, 7403-7413.
- [35] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, New York, **2004**.
- [36] P. Lesot, D. Merlet, J. Courtieu, J. W. Emsley, T. T. Rantala, J. Jokisaari, *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101, 5719-5724.
- [37] aO. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, 4; bF. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie* **1888**, 9, 421-441.

- [38] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklungen, Anwendungen*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1999**.
- [39] F. C. Bawden, N. W. Pirie, *Proceedings of the Royal Society of London. Series B - Biological Sciences* **1937**, *123*, 274-320.
- [40] A. Elliott, E. J. Ambrose, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9*, 246-251.
- [41] aK. Okoshi, K. Nagai, T. Kajitani, S.-i. Sakurai, E. Yashima, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7752-7754; bK. Okoshi, K. Sakajiri, J. Kumaki, E. Yashima, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4061-4064; cT. Sato, Y. Sato, Y. Umemura, A. Teramoto, Y. Nagamura, J. Wagner, D. Weng, Y. Okamoto, K. Hatada, M. M. Green, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4551-4559; dJ. Kim, B. M. Novak, A. J. Waddon, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1660-1662; eK. Nagai, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, M. Banno, A. K. M. F. Azam, M. Kamigaito, Y. Okamoto, E. Yashima, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7386-7390.
- [42] L. Onsager, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1949**, *51*, 627-659.
- [43] J. P. Straley, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1973**, *22*, 333-357.
- [44] A. Marx, Dissertation thesis, TUD (Darmstadt), **2009**.
- [45] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, **2003**.
- [46] aW. Kuhn, *Kolloid-Zeitschrift* **1936**, *76*, 258-271; bW. Kuhn, *Kolloid-Zeitschrift* **1934**, *68*, 2-15.
- [47] aA. R. Khokhlov, A. N. Semenov, *Physica A* **1981**, *108*, 546-556; bA. R. Khokhlov, A. N. Semenov, *Physica A* **1982**, *112*, 605-614; cA. R. Khokhlov, *Physics Letters A* **1978**, *68*, 135-136.
- [48] D. B. DuPre, S.-j. Yang, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 7466-7477.
- [49] aM. Dama, S. Berger, *Organic Letters* **2011**, *14*, 241-243; bM. Dama, S. Berger, *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 6439-6442; cP. Lesot, M. Sarfati, J. Courtieu, *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 1724-1745.
- [50] A. Marx, B. Böttcher, C. M. Thiele, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 1656-1663.
- [51] aJ. Courtieu, D. W. Alderman, D. M. Grant, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 6783-6784; bC. M. Thiele, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2787-2790.
- [52] I. Canet, J. Courtieu, A. Loewenstein, A. Meddour, J. M. Pechine, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 6520-6526.
- [53] P. Lesot, D. Merlet, A. Meddour, J. Courtieu, A. Loewenstein, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1995**, *91*, 1371-1375.
- [54] aK. Kobzar, H. Kessler, B. Luy, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 3509; bM. Schmidt, H. Sun, P. Rogne, G. K. E. Scriba, C. Griesinger, L. T. Kuhn, U. M. Reinscheid, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *134*, 3080-3083; cM. Schmidt, H. Sun, A. Leonov, C. Griesinger, U. M. Reinscheid, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2012**, *50*, S38-S44.
- [55] A. N. Gent, *Macromolecules* **1969**, *2*, 262-265.
- [56] B. Deloche, E. T. Samulski, *Macromolecules* **1981**, *14*, 575-581.
- [57] B. Luy, *Journal of the Indian Institute of Science* **2010**, *90*, 119-132.
- [58] P. W. Kuchel, B. E. Chapman, N. Mueller, W. A. Bubb, D. J. Philp, A. M. Torres, *Journal of Magnetic Resonance* **2006**, *180*, 256-265.
- [59] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 4013-4038.
- [60] J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 4039-4070.

- [61] aJ. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4039; bS. Lifson, C. E. Felder, M. M. Green, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4142-4148.
- [62] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. P. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181.
- [63] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452-6454.
- [64] M. M. Green, K. S. Cheon, S. Y. Yang, J. W. Park, S. Swansburg, W. H. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 672.
- [65] aV. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3156-3157; bV. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 866-873.
- [66] Y. D. Shin, S. Y. Kim, J. H. Ahn, J. S. Lee, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2408-2410.
- [67] aT. E. Patten, B. M. Novak, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 5065-5066; bT. E. Patten, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1906-1916.
- [68] M. M. Green, J. W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3139.
- [69] aS. M. Aharoni, E. K. Walsh, *Macromolecules* **1979**, *12*, 271-276; bS. M. Aharoni, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1979**, *17*, 683-691.
- [70] B. M. Novak, A. A. Goodwin, D. S. Schlitzer, T. E. Patten, T. J. Deming, *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **1996**, *37*, 446.
- [71] E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 33-47.
- [72] J. J. L. M. Cornelissen, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 1625-1630.
- [73] I. Ugi, R. Meyr, *Angewandte Chemie* **1958**, *70*, 702-703.
- [74] A. Dömling, I. Ugi, *Angewandte Chemie* **2000**, *112*, 3300-3344.
- [75] aF. Millich, *Chemical Reviews* **1972**, *72*, 101-113; bW. Drenth, R. J. M. Nolte, *Accounts Chem. Res.* **1979**, *12*, 30-35; cF. Millich, R. G. Sinclair, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1968**, *6*, 1417-1430.
- [76] aR. J. M. Nolte, J. W. Zwikker, J. Reedijk, W. Drenth, *Journal of Molecular Catalysis* **1978**, *4*, 423-426; bG. A. Metselaar, E. Schwartz, R. de Gelder, M. C. Feiters, S. Nikitenko, G. Smolentsev, G. E. Yalovega, A. V. Soldatov, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1850-1856.
- [77] aF. Millich, *Macromolecular Reviews Part D-Journal of Polymer Science* **1980**, *15*, 207-253; bP. C. J. Kamer, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6818.
- [78] T. J. Deming, B. M. Novak, *Macromolecules* **1991**, *24*, 326-328.
- [79] S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, *Chemical Communications (London)* **1967**, 836a-836a.
- [80] aJ. A. Syrett, C. R. Becer, D. M. Haddleton, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 978-987; bT. C. Mauldin, M. R. Kessler, *International Materials Reviews* **2010**, *55*, 317-346.
- [81] J. M. Craven, du Pont de Nemours, E. I., and Co. . **1969**, p. 5 pp.
- [82] S. D. Bergman, F. Wudl, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 41-62.
- [83] F. Hollwedel, G. Koßmehl, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 2612-2622.

-
- [84] J. R. Jones, C. L. Liotta, D. M. Collard, D. A. Schiraldi, *Macromolecules* **1999**, 32, 5786-5792.
- [85] E. Goiti, M. B. Huglin, J. M. Rego, *Polymer* **2001**, 42, 10187-10193.
- [86] E. Goiti, M. B. Huglin, J. M. Rego, *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, 24, 692-696.
- [87] E. Goiti, F. Heatley, M. B. Huglin, J. M. Rego, *European Polymer Journal* **2004**, 40, 1451-1460.
- [88] R. Gheneim, C. Perez-Berumen, A. Gandini, *Macromolecules* **2002**, 35, 7246-7253.
- [89] aM. M. Green, R. A. Gross, C. Crosby, F. C. Schilling, *Macromolecules* **1987**, 20, 992-999; bM. Reggelin, S. Doerr, M. Klusmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, 101, 5461.
- [90] T. Kajitani, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, J. Kumaki, E. Yashima, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 708-709.
- [91] aR. Z. Manfred Müller, *Die Makromolekulare Chemie* **1993**, 194, 101-116; bG. Maxein, S. Mayer, R. Zentel, *Macromolecules* **1999**, 32, 5747-5754.
- [92] H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, *Polymer* **1999**, 40, 849-856.
- [93] aS. Dörr, Dissertation thesis, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2003**; bJ. Schilling, Diplomarbeit thesis, TUD (Darmstadt), **2007**.
- [94] K. Danielmeier, E. Steckhan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 1181.
- [95] aJ. LeCocq, C. E. Ballou, *Biochemistry* **1964**, 3, 976-980; bE. Baer, H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 609-610.
- [96] M. Klußmann, Dissertation thesis, TUD (Darmstadt), **2004**.
- [97] S. Mayer, R. Zentel, *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 1973-2013.
- [98] T. Mori, Y. Inoue, S. Grimme, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 4222-4234.
- [99] S. K. Jha, K.-S. Cheon, M. M. Green, J. V. Selinger, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 1665-1673.
- [100] aG. Snatzke, *Angewandte Chemie* **1968**, 80, 15-26; bG. Snatzke, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, 15, 78-87; cG. Snatzke, *Chemie in unserer Zeit* **1982**, 16, 160-168.
- [101] G. Natta, J. DiPietro, M. Cambini, *Die Makromolekulare Chemie* **1962**, 56, 200-207.
- [102] N. Ohtani, Y. Inoue, Y. Inagaki, K. Fukuda, T. Nishiyama, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1995**, 68, 1669-1675.
- [103] aM. Reggelin, J. Scholz, M. Hamburger, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47, 4830-4839; bL. I. Krimen, *Organic Synthesis* **1977**, 50, 1.
- [104] K. P. Dhake, P. J. Tambade, R. S. Singhal, B. M. Bhanage, *Green Chemistry Letters and Reviews* **2011**, 4, 151-157.
- [105] P. C. J. Kamer, M. C. Cleij, R. J. M. Nolte, T. Harada, A. M. F. Hezemans, W. Drenth, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 1581-1587.
- [106] aM. Hamburger, Dissertation thesis, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2009**; bJ. Scholz, Dissertation thesis, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2012**.
- [107] T. Kajitani, K. Okoshi, E. Yashima, *Macromolecules* **2008**, 41, 1601-1611.

-
- [108] P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, 3rd ed., Georg Thieme Verlag, New York, **2005**.
- [109] F. D. Bellamy, K. Ou, *Tetrahedron Letters* **1984**, 25, 839-842.
- [110] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 127, 210-216.
- [111] aH. J. Kitto, E. Schwartz, M. Nijemeisland, M. Koepf, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 5615-5624; bE. Schwartz, H. J. Kitto, R. de Gelder, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, J. J. L. M. Cornelissen, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 1876-1884.
- [112] S. G. Alvarez, M. T. Alvarez, *Synthesis* **1997**, 1997, 413,414.
- [113] J. Moursounidis, D. Wege, *Tetrahedron Letters* **1986**, 27, 3045-3048.
- [114] K. Ramadas, N. Srinivasan, *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry* **1992**, 22, 3189 - 3195.
- [115] aT. Yamada, Y. Nagata, M. Suginome, *Chemical Communications* **2010**, 46, 4914-4916; bT. Yamada, M. Suginome, *Macromolecules* **2010**, 43, 3999-4002; cW. Kuhn, *Transactions of the Faraday Society* **1930**, 26, 293-308; dW. Kuhn, *Annual Review of Physical Chemistry* **1958**, 9, 417-438.
- [116] M. Fujiki, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, 539-563.
- [117] N. B. K. Nakanishi, R. W. Woody, *Circular Dichroism - Principles and Applications*, VCH Publishers, Inc. **1994**.
- [118] B. Neises, W. Steglich, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, 17, 522-524.
- [119] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *Journal of Magnetic Resonance* **2008**, 192, 314-322.
- [120] M. Hesse, H. Meyer, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarb. Aufl. ed., Thieme, **1999**.
- [121] A. Krupp, Ph.D. Thesis thesis, TUD (Darmstadt), **2015**.
- [122] S. Wesp, Master Thesis thesis, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2015**.
- [123] M. Sarfati, C. Aroulanda, J. Courtieu, P. Lesot, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 737-744.
- [124] W. Kai, Masterthesis thesis, TUD (Darmstadt), **2013**.
- [125] R. Grinter, S. F. Mason, *Transactions of the Faraday Society* **1964**, 60, 274-284.
- [126] M. Nishizaka, T. Mori, Y. Inoue, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 1, 1809-1812.
- [127] L. Di Bari, G. Pescitelli, P. Salvadori, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 7998-8004.
- [128] T. Sakamoto, Y. Fukuda, S.-i. Sato, T. Nakano, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 9308-9311.
- [129] aC. Schmid*, D. Bradley, *Synthesis* **1992**, 587; bJ.-M. Huang, K.-C. Xu, T.-P. Loh, *Synthesis* **2003**.
- [130] S. Slavik, Dissertation thesis, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2005**.
- [131] N. Yamada, K. Okuyama, T. Serizawa, M. Kawasaki, S. Oshima, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1996**, 0, 2707-2713.
- [132] R. O. Clinton, U. J. Salvador, S. C. Laskowski, C. M. Suter, *Journal of the American Chemical Society* **1948**, 70, 950-955.
- [133] S. F. Mason, R. H. Seal, D. R. Roberts, *Tetrahedron* **1974**, 30, 1671-1682.

-
- [134] M. Ishikawa, K. Maeda, E. Yashima, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7448-7458.

Jakob Michael Schilling
Wienerstrasse 72
64287 Darmstadt

Darmstadt, 29.05.2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Unterschrift

Jakob Michael Schilling
Wienerstrasse 72
64287 Darmstadt

Darmstadt, 29.05.2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Unterschrift

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Jakob Michael Schilling
Anschrift	Wienerstr. 72 64287 Darmsatdt
Geburtsdatum	25.03.1981
Geburtsort	Darmstadt

Studium

Ab 10.2007	Technische Universität Darmstadt, Darmstadt Promotion in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. M. Reggelin zum Thema: "Synthetische helikal chirale Polymere als Basis für Alignmentmedien in der NMR-Spektroskopie" im Rahmen der DFG Forschergruppe FOR 934
04.2007-09.2007	Technische Universität Darmstadt, Darmstadt Diplomarbeit unter der Anleitung von Professor Dr. M. Reggelin Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie)
10.2001-09.2007	Technische Universität Darmstadt, Darmstadt Studium der Chemie (Diplom), Abschluss mit Diplomprüfungen in den Fächern Anorganische, Organische, Physikalische und Technische Chemie

Schulbildung

08.1996-05.1997	Mechanicsburg Area Senior Highschool, Mechanicsburg, Pa, USA Besuch der 11. Jahrgangsstufe
09.1997-06.2000	Justus-Liebig-Schule, Darmstadt Oberstufe Abschluss: Abitur